N° d'ordre : 29

Année 1963

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE BESANÇON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BESANÇON
(Mention Sciences)

par

Bernard VUCHNER

Licencié ès Sciences Physiques

PREMIERE THESE

OBTENTION D'HYDROCARBURES A CHAINE LATERALE ETHYLENIQUE DANS LA SERIE DE LA TETRALINE

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 11 Octobre 1963 devant la Commission d'Examen

MM.	R. JACQUEMAIN	Président
	R. PERROT	Examinateur
	J. BERNARD	Examinateur

N° d'ordre : 29 Année 1963

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE BESANÇON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BESANÇON
(Mention Sciences)

par

Bernard VUCHNER

Licencié ès Sciences Physiques

PREMIERE THESE

OBTENTION D'HYDROCARBURES A CHAINE LATERALE ETHYLENIQUE DANS LA SERIE DE LA TETRALINE

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 11 Octobre 1963 devant la Commission d'Examen

MM.	R. JACQUEMAIN	Président
	R. PERROT	Examinateur
	J. BERNARD	Examinateur

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK
- LEIDEN -

UNIVERSITE DE BESANÇON

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. GLANGEAUD

Professeurs honoraires : MM. BAILLAUD R. , TRILLAT, VINCENSINI, JULLIEN, THIRY, UEBERSFELD.

Maître de Conférences honoraire : M. GRANIER

Doyen : M. JACQUEMAIN : Chimie Appliquée

Assesseur : M. MESNAGE : Chronométrie

Professeurs :

MM.	TRONCHET	: Botanique
	DUFFIEUX	: Physique générale
	CHATELET	: Mathématiques
	PERROT	: Chimie Générale
	DREYFUSS	: Géologie-Minéralogie
	THEOBALD	: Paléontologie et Géologie Stratigraphique
	CROISOT	: Méthodes Mathématiques de la Physique
	DELHAYE	: Astronomie
	QUANTIN	: Botanique
	CHALEAT	: Mécanique appliquée
	RIPPLINGER	: Zoologie
	NAHON	: Mécanique générale
	BERNARD	: Chimie-Physique

Professeur associé :

M.	KORRINGA	: Physique Théorique

Professeurs sans chaire :

MM.	RIGAL	: Calcul Numérique
	POTIER	: Physique des Solides
Mme	ROZIS	: Physique
MM.	THIEBAUT	: Géologie-Minéralogie
	DEVIN	: Chimie Générale
	GOMOT	: Zoologie

Maîtres de conférences :

MM.	VIENOT	: Physique
	MOTCHANE	: Electronique
	REAL	: Zoologie
	REMOND	: Chargé d'Enseignement de la Maîtrise de Conférences de Chronométrie
	GOUARNE	: Mathématiques
	VALLEE	: Mécanique Appliquée
	THEOBALD	: Physique P.C.B.-S.P.C.N.
Mle	LEGRAND	: Botanique

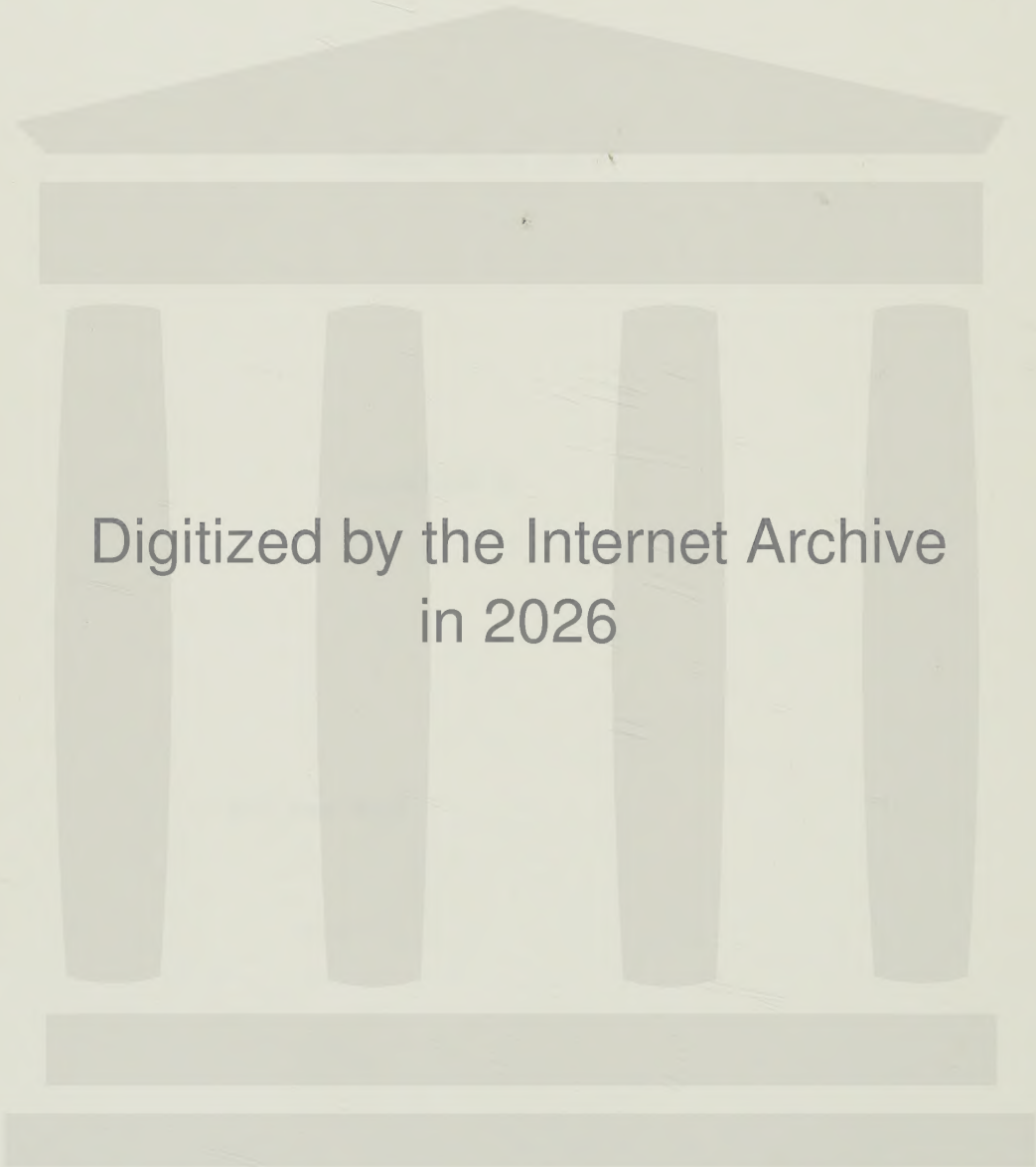
Conseiller administratif universitaire :

M. LAMBERT

A mes Chers Parents

A ma Femme

Pour mon Fils


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547626_0008

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Besançon, sous la direction de Monsieur le Professeur R. PERROT.

Je tiens à exprimer à mon Maître, toute ma reconnaissance, non seulement pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer, mais aussi pour l'excellent accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire.

Que Monsieur le Doyen JACQUEMAIN et Messieurs les Professeurs PERROT et BERNARD, qui m'ont fait l'honneur d'examiner mes travaux, veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Ce travail a pu être réalisé et publié grâce à l'aide matérielle de la Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine.

Je suis heureux d'exprimer mes remerciements à la Direction Générale de la Société ainsi qu'à Monsieur C. LONG, Directeur aux Services Centraux de Recherches et à Monsieur H. de LACHEISSERIE, Ingénieur à ces mêmes Services.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. COLONGE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, qui a bien voulu se charger de l'analyse de nos produits dans son laboratoire du C.N.R.S.

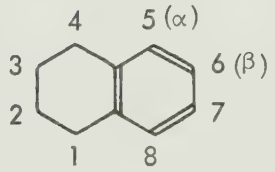
INTRODUCTION

Les hydrocarbures éthyléniques aliphatiques et benzéniques ont fait depuis longtemps l'objet de recherches étendues mais il n'en est pas toujours de même des hydrocarbures polycycliques à chaîne latérale éthylénique.

Cependant, le nombre croissant de travaux publiés sur les dérivés d'hydrocarbures aromatiques élevés atteste l'intérêt que portent les chercheurs à de telles études. Il est permis de penser que cet intérêt est suscité par l'importance industrielle des résines synthétiques.

Parmi les séries polycycliques il apparaît entre autres, que celles du tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène n'a pas fait l'objet de nombreuses recherches consacrées à la synthèse d'hydrocarbures éthyléniques ; aussi il nous a paru intéressant de diriger notre travail dans cette voie.

Le tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène, appelé également tétraline, préparé par SABATIER et SENDERENS (1) par hydrogénation du naphtalène a pour formule :

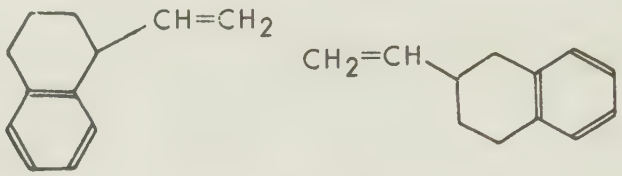


Nous utiliserons au cours de ce travail le numérotage du schéma ci-dessus qui est adopté en particulier par le Traité de Chimie Organique de Grignard, le Beilstein, l'Encyclopédie Elzevier et les Chemical Abstracts.

Il est bon de rappeler dès maintenant que les sommets 5 et 6 de ce noyau peuvent également être nommés α et β respectivement. Nous utiliserons indifféremment ces deux dénominations.

Si des travaux importants sur la préparation de différents dérivés aussi bien nitrés qu'halogénés, d'amines, d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, d'acides, ainsi que d'hydrocarbures à chaîne latérale saturée ont été réalisés, en revanche la synthèse d'hydrocarbures éthyléniques n'a donné lieu qu'à très peu de publications.

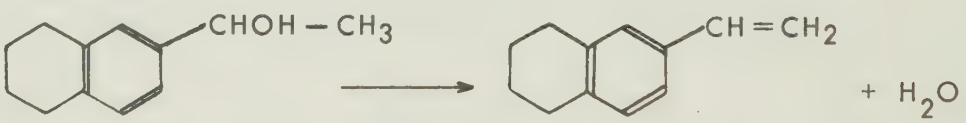
Les termes non saturés connus proviennent surtout d'une substitution sur le noyau hydrogéné de la tétraline. On note en particulier l'existence des vinyl-1 et vinyl-2 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalènes : (2)



et de quelques homologues : les isopropényl-1 et [butényl-2]-1 tétralines (3) (4) (voir tableau I).

Cependant la réactivité préférentielle du sommet β du noyau tétrahydronaphtalénique dans les réactions de FRIEDEL et CRAFTS, qui a permis la synthèse de dérivés (hydrocarbures saturés ou cétones) à chaîne latérale fixée en cette position, n'a incité que peu de chercheurs à préparer des hydrocarbures à chaîne latérale éthylenique fixée sur ce sommet β de la tétraline (voir tableau I).

Le seul terme simple connu, la vinyl-6 tétraline décrite en 1941 par YURA et ODA (5) résulte de la déshydratation du méthyl [β-tétralyl] carbinol par le bisulfate de potassium. Plus tard MOWRY et ses collaborateurs (6), dans une étude systématique de la déshydratation des alcools secondaires en phase vapeur, ont obtenu ce composé par passage du carbinol correspondant dans un tube chauffé à 300° contenant de l'alumine activée.



Plus récemment, QUELET et ses collaborateurs (7) dans une série de synthèses nouvelles réalisées avec l'amino-acétal diéthylique, ont isolé le bis [tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6]-1-2 éthylène, solide incolore.

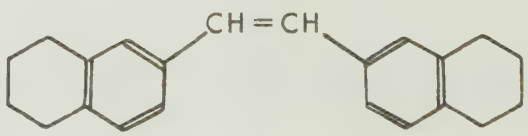
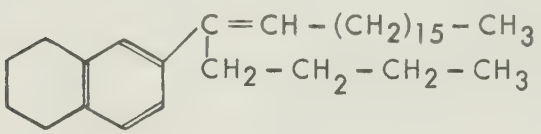
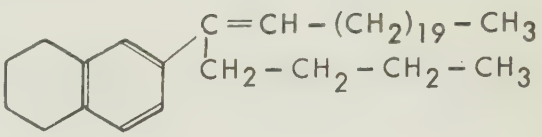


TABLEAU I - HYDROCARBURES ETHYLENIQUES DERIVES DE LA TETRALINE

HYDROCARBURES	Etat	P.F. ou densité	P.E.	Références
Vinyl-1 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène	liquide		$E_2 = 135°$	(2)
Vinyl-2 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène	liquide		$E_2 = 91°$	(2)
Vinyl-6 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène	liquide $n_D^{25} = 1,5699$		$E_2 = 89 - 90°$	(6)
Isopropylidène-1 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène	liquide		$E_{745} = 245\text{-}7°$	(3)
Isopropényl-1 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène	liquide		$E_{745} = 259\text{-}261°$	(3)
[Butényl-2]-1 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène	liquide $n_{21°} = 1,5378$	$d_{21} = 0,953$	$E_{16} = 140\text{-}2°$	(4)
Bis [tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6]-1-2 éthylène	solide	$F = 131°$		(7)
Butyl-1 [tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6]-1 octadécène-1	liquide $n_D^{25} = 1,5048$	$d_4^{25} = 0,890$	$E_4 = 263\text{-}4°$	(8)
Butyl-1 [tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-5 ou 6]-1 docosène-1	liquide $n_D^{25} = 1,590$	$d_4^{25} = 0,8790$	$E_4 = 290\text{-}300°$	(8)

Antérieurement à ces deux auteurs, MIKESKA (8) avait préparé deux hydrocarbures éthyléniques à longue chaîne latérale : le butyl-1 [β-tétralyl]-1 octadécène-1 et le butyl-1 [α ou β-tétralyl]-1 docosène-1.





A côté de ces hydrocarbures il est fait mention dans la littérature de divers termes non saturés dérivés de la tétraline. Ce sont des composés à une ou plusieurs chaînes latérales comportant entre autres des fonctions esters (9), cétones (10) ou encore acides (11).

L'absence presque totale d'hydrocarbures éthyléniques provenant d'une substitution en 6 sur la tétraline nous a incités à envisager la synthèse d'une série d'hydrocarbures, homologues de la vinyl-6 tétraline, et l'étude de leurs propriétés.

Nous présenterons cet exposé de la manière suivante :

PARTIE THEORIQUE :

Généralités

Chapitre Premier : Préparation des hydrocarbures éthyléniques

Chapitre Deuxième : Propriétés

PARTIE EXPERIMENTALE :

Chapitre Premier : Préparation des cétones tétrahydronaphtaléniques

Chapitre Deuxième : Préparation et propriétés des hydrocarbures à chaîne latérale aliphatique

Chapitre Troisième : Préparation et propriétés des hydrocarbures comportant un groupement phényle dans la chaîne latérale.

PARTIE THEORIQUE

GENERALITES

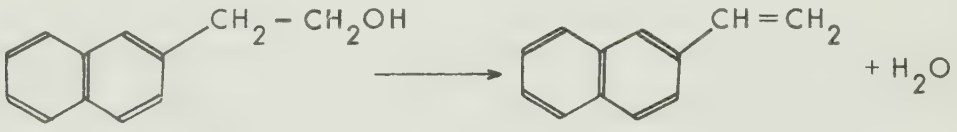
La synthèse de dérivés vinyliques et de leurs homologues supérieurs a fait et fait encore l'objet de nombreux travaux dans les diverses séries aromatiques à cause vraisemblablement de l'aptitude de ces composés aux réactions de polymérisation.

Cependant cette aptitude à la polymérisation constitue souvent un obstacle à l'isolement de tels hydrocarbures.

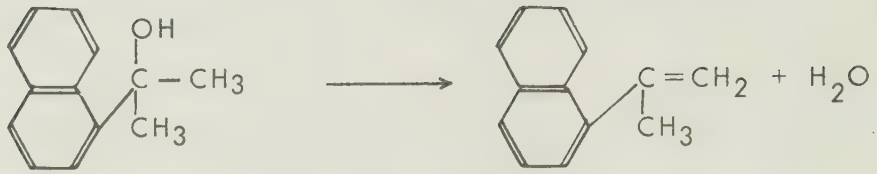
Les réactions généralement mises en oeuvre procèdent par modification d'une chaîne latérale préalablement fixée sur le noyau aromatique, elles sont analogues aux méthodes classiques d'obtention du styrolène et de ses homologues et notamment :

- déshydrogénation d'hydrocarbures possédant un chaînon saturé.
- déshydratation d'alcools aryléthyliques primaires, secondaires ou tertiaires.
- déshydrohalogénation de dérivés halogénés sur un chaînon latéral.
- décarboxylation d'acides arylacryliques et de leurs homologues.

Le α- et β-vinylnaphtalènes ont été obtenus de la sorte par déshydratation des alcools naphtyléthyliques primaires correspondants (12).

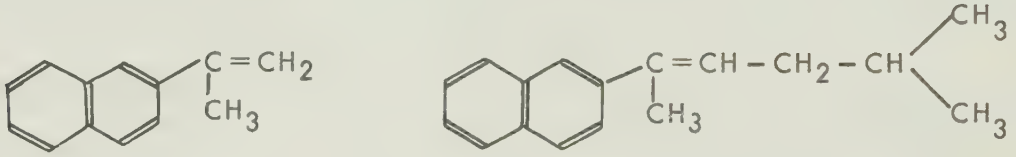


Plusieurs brevets revendiquent l'obtention de ces composés, soit par déshydrogénation catalytique en phase vapeur des α- et β-éthylnaphtalènes (13), soit par déshydratation des alcools secondaires en phase vapeur également (14). Les homologues supérieurs de ces composés vinyliques ont été obtenus, en général par déshydratation des carbinols correspondants. GRIGNARD a isolé l'isopropényl-1 naphtalène en déshydratant le diméthyl [α-naphtyl] carbinol (15).



De même l'obtention du phényl-1 [α-naphtyl] -2 éthylène résulte de la déshydratation du benzyl [α-naphtyl] carbinol (16).

La majorité des homologues du β-vinylnaphtalène provient de la déshydratation de carbinols non isolés car ceux-ci, à l'état liquide, se déshydratent au cours de leur distillation. Ainsi GRIGNARD (15), par simple distillation des produits bruts provenant de la condensation de l'iodure de méthylmagnésium et du bromure d'isoamylmagnésium sur la méthyl [β-naphtyl] cétone, a obtenu respectivement le [β-naphtyl]-2 propène-1 et le méthyl-5 [β-naphtyl]-2 héxène-2 .



De nombreux autres travaux font état de cette méthode de déshydratation d'alcools en présence de divers agents déshydratants (17, 18, 78) : la déshydratation du produit brut résultant de l'action de l'iodure d'éthylmagnésium sur la méthyl [β-naphtyl] cétone en présence de bisulfate de potassium a conduit à l'hydrocarbure éthylénique : [β-naphtyl]-2 butène-2 (19).

La décarboxylation d'acides a cependant été utilisée par BEHREND et KLINCKHARD (20) qui ont isolé le méthyl-2 [β-naphtyl]-1 propène-1 en détruisant par distillation sous vide le méthyl-3 [naphtyl-2] -4 butène-3 oïque.

Les vinylbiphényles ont été préparés par déshydratation des méthylbiphénylcarbinols : BRADSHER et WERT (21) décrivirent en 1940 l'ortho-vinylbiphényle obtenu par déshydratation au moyen du bisulfate de potassium à 160° du méthyl-o-biphénylcarbinol (rendement 24%). Par déshydratation en phase vapeur des carbinols secondaires sur l'alumine à 300°, HUBER et MOWRY obtinrent les ortho-, méta- et para-vinylbiphényles avec des rendements respectifs de 70, 55 et 82% (22).

L'ortho-vinylbiphényle peut être obtenu également par déshydratation de

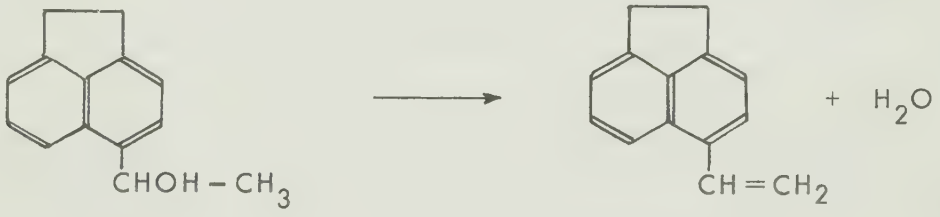
l'alcool primaire (23).

Le vinyl-9 phénanthrène a été décrit par BERGMANN E. et BERGMANN F. (24) en 1937 comme une huile jaune s'oxydant spontanément. La déshydratation du méthyl [phénanthryl-9] carbinol par le bisulfate de potassium donne un polymère. Le monomère a été obtenu selon la méthode de TCHOUGAIEV (25) par thermolyse du xanthogénate du carbinol.

Les vinyl-2, vinyl-3 et vinyl-9 phénanthrènes ont été préparés ultérieurement par déshydratation des β-phénanthryléthanols en présence de soude caustique sous pression réduite (26).

Un homologue du vinyl-3, l'isopropényl-3 phénanthrène a été obtenu par l'intermédiaire de sa combinaison picrique provenant elle-même de la cristallisation de la combinaison picrique du diméthyl [phénanthryl-3] carbinol (27).

Le vinyl-5 acénaphtène et quelques uns de ses homologues ont été décrits par MM. PERROT et ANSART (28). Sous l'action de la chaleur seule, le méthyl [acénaphtyl-5] carbinol a donné le vinyl-5 acénaphtène, l'emploi d'agents déshydratants a conduit à une masse polymérisée.



Les homologues supérieurs de ce composé vinylique ont tous été obtenus par déshydratation des carbinols correspondants. Le vinyl-3 acénaphtène a été isolé en 1945 par MOWRY (6) en déshydratant l'alcool secondaire selon la même méthode que celle indiquée pour la vinyl-6 tétraline. Son homologue, le styryl-3 acénaphtène provient de la déshydratation, par du bisulfate de potassium à 200° , du benzyl [acénaphtyl-3] carbinol (29).

Dans la publication de MOWRY (6) est mentionné également le vinyl-2 fluorène obtenu lui aussi par déshydratation en phase vapeur de l'alcool secondaire correspondant (rendement 28%). Un brevet de la General Electric C° revendique en 1948 la préparation de ce vinyl-2 fluorène par déshydratation du même alcool au moyen du bisulfate de potassium (30).

Parmi les autres hydrocarbures éthyléniques de cette série, il est bon de remarquer encore : l'Allyl-9 fluorène obtenu par décarboxylation à 250° de l'acide allyl-9 fluorène carboxylique-9 (31) et le diphényl-1-1 [fluorényl-9]-2 éthylène provenant du traitement par l'acide chlorhydrique du diphényl-1-1 [fluorényl-9]-2 éthanol suivi d'un chauffage avec de la pyridine bouillante (32).

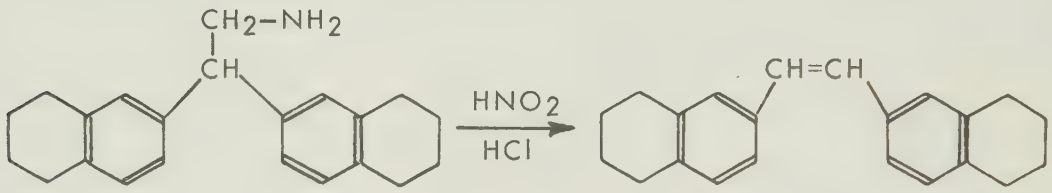
Nous citerons encore le vinyl-1 pyrène, décrit par FOWLER et NICHOLS en 1949 (33), qui a fait l'objet de travaux sur son aptitude à la polymérisation.

Le produit a été obtenu par déshydratation du carbinol secondaire sur de l'alumine activée à 350° (rendement 18%) et aussi par décarboxylation de l'acide pyrényl-1 acrylique (rendement 66%).

Dans la série de la tétraline enfin, la quasi totalité des termes non saturés que nous avons cités au début de cet exposé (Tableau I) a été obtenue par déshydratation des carbinols correspondants. Nous avons déjà indiqué les modes d'obtention de la vinyl-6 tétraline par déshydratation de l'alcool secondaire à l'aide de $KHSO_4$ (5) et en présence d'alumine activée avec un excellent rendement (6). Cette dernière méthode a été reprise pour préparer les vinyl-1 et vinyl-2 tétralines (2).

Cependant les modes de préparation du [butényl-2]-1 tétraline (ou [tétralyl-1]-1 butène-2) et du bis [β-tétralyl]-1-2 éthylène font exception.

ARBOUZOV et KOUZNETSOV (4) ont préparé le [butényl-2]-1 tétraline par action du butadiène sur la tétraline en présence de sodium. Le bis [β-tétralyl]-1-2 éthylène provient de la désamination nitreuse du bis [β-tétralyl] aminoéthane (7).



Il apparaît d'une façon générale que quelles que soient les méthodes utilisées les rendements sont plus faibles dans le cas d'hydrocarbures polycycliques.

La polymérisation est très importante surtout en ce qui concerne les dérivés vinyliques.

CHAPITRE PREMIER

PREPARATION D'HYDROCARBURES A CHAINE LATERALE ETHYLENIQUE DANS LA SERIE DE LA TETRALINE

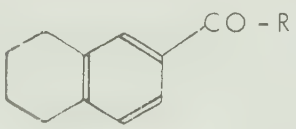
Nous croyons utile de rappeler que nous nous sommes limité dans ce travail à la préparation de composés à chaîne latérale fixée en position 6 sur le noyau tétrahydronaphtalénique. Nos hydrocarbures sont, avec plus ou moins d'exactitude, à considérer comme des homologues de la vinyl-6 tétraline.

Au point de vue de la nomenclature ces hydrocarbures peuvent être appelés de différentes façons, soit en se référant à la tétraline, soit en se référant à la chaîne éthylénique. Ainsi pour le plus simple d'entre eux, la vinyl-6 tétraline on peut utiliser aussi les noms suivants : vinyl-6 tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène ou [tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6] éthylène ou [tétrahydro-1-2-3-4 β-naphtyl] éthylène ou plus simplement : [tétralyl-6] éthylène ou encore β-tétralyl éthylène. C'est surtout quand la chaîne éthylénique se complique qu'il est commode d'utiliser les dernières expressions citées.

Des différentes méthodes préconisées pour la synthèse d'hydrocarbures éthyléniques, nous avons choisi la méthode la plus courante c'est-à-dire la préparation de carbinols par réaction de GRIGNARD entre une cétone et un halogénure d'alkyl- ou d'arylmagnésium, suivie d'une déshydratation.

I - OBTENTION DES CETONES

Les cétones β-tétrahydronaphtaléniques se préparent très facilement par réaction de Friedel et Crafts entre la tétraline et les chlorures d'acides. La fixation du groupement acyle se fait pratiquement totalement en position β. Les cétones obtenues sont toutes du type :

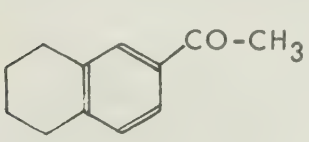


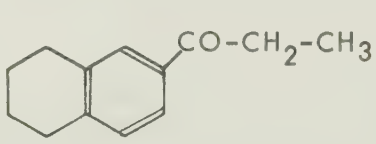
De nombreux travaux ont été consacrés à la préparation de cétones dans cette série ; ils ont tous mis en évidence cette substitution de la tétraline en position 6.

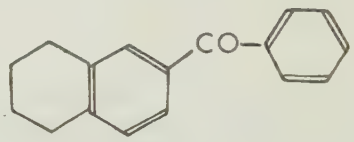
BARBOT (34) en 1930 a apporté une preuve formelle de la structure de ces cétones. Par une réaction de FRIEDEL et CRAFTS, cet auteur, en effet, a préparé des cétones dérivées de la tétraline qu'il a ensuite déshydrogénées par le soufre pour obtenir les cétones β-naphtaléniques correspondantes. L'identification, sans ambiguïté, de ces composés apportait la preuve certaine de la substitution en 6 sur le noyau tétrahydronaphtalénique, en même temps qu'elle montrait l'intérêt de cette nouvelle méthode d'obtention des cétones β-naphtaléniques avec d'excellents rendements.

Au cours de notre travail nous avons utilisé les 3 cétones suivantes :

méthyl [β-tétralyl] cétone ou acétyl-6 tétraline
éthyl [β-tétralyl] cétone ou propionyl-6 tétraline
phényl [β-tétralyl] cétone ou benzoyl-6 tétraline







que nous avons préparées selon les auteurs (SCHARWIN ,35, et BARBOT ,34) par réaction de Friedel et Crafts entre la tétraline et les trois chlorures d'acides correspondants. Toutes trois ont été obtenues avec des rendements de l'ordre de 90 %.

La condensation du chlorure d'acétyle avec la tétraline a donné la méthyl [β-tétralyl] cétone, liquide jaune clair distillant à une température pratiquement identique à celle indiquée par SCHARWIN (35), mais dont la semicarbazone présente un point de fusion assez différent de ceux indiqués par d'autres auteurs (34, 36).

L'éthyl [β-tétralyl] cétone que nous avons obtenue par condensation du chlorure de propionyle avec la tétraline a des constantes physiques qui correspondent à celles données par BARBOT ; cependant notre semicarbazone diffère quelque peu de celle préparée par cet auteur.

La phényl [β-tétralyl] cétone, provenant de l'action du chlorure de benzoyle sur la tétraline, a été décrite en 1902 par SCHARWIN (35) comme étant une huile jaune très épaisse à point d'ébullition élevé. Cependant assez récemment, BADDELEY et GORDON ont obtenu cette cétone à l'état solide (37) : c'est un produit incolore fondant à 40-41°.

Lors des premières préparations que nous avons faites de cette cétone, nous avons obtenu un liquide visqueux dont le point d'ébullition correspondait à celui indiqué par SCHARWIN (E_{12} = 222°) et par BADDELEY et GORDON (E_{11} = 219°-221°). La cétone n'a pas cristallisé et a été utilisée à l'état liquide pendant une année.

En revanche, des préparations plus récentes ont conduit à une huile visqueuse qui s'est prise en masse dès la fin de la distillation. La masse jaunâtre, cristallisée dans la ligroïne a fourni un produit incolore fondant à 40-41° comme l'ont indiqué BADDELEY et GORDON (37).

Para-nitrophényl [β-tétralyl] cétone

Etant donné la facilité avec laquelle se préparent ces cétones, nous avons engagé, dans une réaction de Friedel et Crafts avec la tétraline, du chlorure de para-nitrobenzoyle que l'on avait sous la main. Nous avons isolé la para-nitrophényl [β-tétralyl] cétone avec un rendement de 60%. L'orientation de notre travail ne nous a pas permis d'utiliser cette cétone ultérieurement.

II - REACTION DES CETONES AVEC DIFFERENTS COMPOSES ORGANOMAGNESIENS

Lorsque nous avons entrepris de faire réagir des cétones tétrahydronaphtaléniques avec divers halogénures d'alkyl- et d'arylmagnésium, il était permis d'espérer isoler les carbinols formés car la littérature révèle l'existence de tels composés dans la série de la tétraline. L'expérience cependant a été contraire à ces prévisions.

Les alcools β-tétrahydronaphtaléniques connus jusqu'ici sont peu nombreux, ils sont rassemblés dans le tableau II.

La synthèse de ces alcools a été réalisée par des voies diverses mais principalement par réduction d'oxocomposés et par des réactions de GRIGNARD.

Le méthyl [β-tétralyl] carbinol et le phényl [β-tétralyl] carbinol ont été obtenus par réduction des cétones correspondantes ; le premier à l'aide de l'isopropoxyde d'aluminium (39), le second par hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney (43). La réduction de la [β-tétralyl]-5 hexanone-2 par le sodium dans l'éther humide donne le méthyl-1 [β-tétralyl]-4 pentanol-1 (44).

Le [β-tétralyl]-4 butanol-1 et le β-tétralyl méthanol ont été également obtenus par réduction des cétones correspondantes (41, 39).

Les autres termes connus ont été préparés au moyen de composés organomagnésiens : le β-tétralyl éthanol a été obtenu par réaction de GRIGNARD entre le formaldéhyde et le chlorure de [β-tétralyl] méthyl magnésium (40).

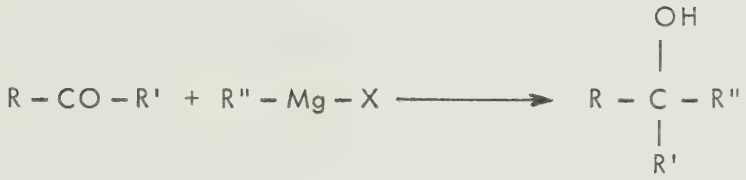
Les autres carbinols proviennent de la condensation de cétones tétrahydronaphtaléniques avec divers composés organomagnésiens (45, 46, 47). Le traitement habituel conduit aux alcools qui sont généralement liquides.

C'est cette méthode que nous avons employée pour essayer de préparer des carbinols β-tétrahydronaphtaléniques.

TABLEAU II - ALCOOLS β-TETRAHYDRONAPHTALENIQUES

ALCOOLS	Etat et P.F.	P.E.	Références
[β-tétralyl] méthanol	liquide	E_4 = 133-4°	(38) (39)
[β-tétralyl] éthanol			(40)
[β-tétralyl]-4 butanol-1	liquide	$E_{0,7}$=131-3°	(41)
méthyl [β-tétralyl] carbinol	liquide	E_2 = 120-1°	(39)
phényl [β-tétralyl] carbinol	solide F = 65,5-67°	E_2 = 168,5-170°	(42) (43)
méthyl-1 [β-tétralyl]-4 pentanol-1	liquide	E_4 = 155-7°	(44)
méthyl-2 [β-tétralyl]-5 hexanediol-2-5	solide F = 89 - 90°		(45)
méthyl-2 [β-tétralyl]-5 hexène-2 ol-4	liquide	$E_{0,2}$=152-3°	(45)
diméthyl [β-tétralyl] carbinol	liquide	E_5 = 138-140°	(46)
diéthyl [β-tétralyl] carbinol	liquide	$E_{0,04}$ = 140°	(47)

Le schéma réactionnel :



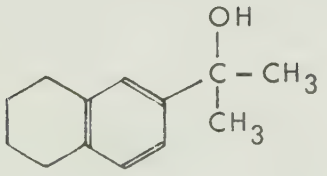
R = β-tétralyle R' et R" = alkyle ou aryle

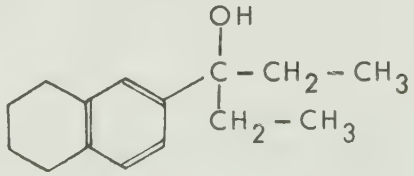
fait prévoir de larges possibilités dans le choix des réactifs à engager.

Nous avons donc condensé les trois cétones citées au début de ce chapitre avec une série d'halogénures d'alkyl- ou d'arylmagnésium comme l'indique le tableau III. Dans toutes ces réactions le carbinol formé est tertiaire et de ce fait facilement déshydratable. Ceci a été confirmé par l'expérience ; en effet le carbinol brut issu de chaque réaction n'a pu être isolé. Restant à l'état liquide malgré un long séjour au froid, ces carbinols ne pouvaient être isolés que par distillation sous pression réduite ; mais celle-ci a provoqué une déshydratation partielle plus ou moins importante suivant le composé préparé. La distillation s'est toujours faite sur un grand intervalle de température avec les signes caractéristiques d'une déshydratation.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de GRIGNARD (15) qui, dans la série β-naphtalénique, n'a pu isoler de carbinols tertiaires intermédiaires lors de la synthèse d'hydrocarbures éthyléniques. Il est bon de remarquer également que les alcools connus dans la série de la tétraline sont pour la plupart des alcools primaires et secondaires dont la déshydratation est moins facile que celle des alcools tertiaires.

Cependant, il existe quelques termes tertiaires, en particulier deux carbinols que nous avons essayé d'isoler avant de les déshydrater : le diméthyl [β-tétralyl] carbinol (46) et le diéthyl [β-tétralyl] carbinol (47).





Comme pour les autres préparations il ne nous a pas été possible d'isoler ces composés.

Le diéthyl [β-tétralyl] carbinol a été préparé en 1958 par WIBAUT et PAULIS (47) en condensant l'éthyl [β-tétralyl] cétone avec le bromure d'éthylmagnésium. Il a été isolé par distillation sous une pression très faible : $E_{0,04} = 140°$; cependant ces auteurs admettent une déshydratation partielle du carbinol (10%) durant la distillation.

Lors d'une préparation identique, nous n'avons pu distiller le produit brut à une température déterminée ; le liquide jaune clair obtenu est passé à 137-148° sous

une pression de 4 mm de mercure. Dans une deuxième préparation la distillation s'est faite à 137-141° sous 3 à 4 mm . Le fait d'avoir distillé à une pression (4 mm) nettement supérieure à celle indiquée par WIBAUT et PAULIS (0,04 mm) a certainement favorisé la déshydratation qui doit atteindre dans notre produit un pourcentage beaucoup plus élevé que dans le produit préparé par ces auteurs.

Nous n'avons pas trouvé d'indications dans la littérature que ces auteurs se soient intéressés à des hydrocarbures éthyléniques de cette série.

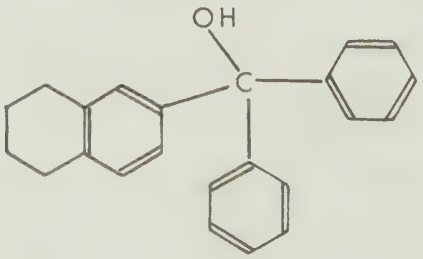
Le diméthyl [β-tétralyl] carbinol a été signalé par SMITH et LO (46). Ces chercheurs rapportent que le produit obtenu par l'action de la méthyl [β-tétralyl] cétone sur l'iodure de méthyl-magnésium est un liquide distillant à 138-140° sous 5 mm. Ils avaient préparé ce carbinol dans le cadre d'un travail portant sur la préparation d'hydrocarbures à chaîne latérale saturée dans la série de la tétraline. Ce composé en particulier, hydrogéné en présence de chromite de cuivre, a conduit à l'isopropyl-6 tétraline. SMITH et LO ont cependant essayé de préparer le terme non saturé correspondant en déshydratant le carbinol par chauffage à 150-160° en présence de bisulfate de potassium. Le produit obtenu était un mélange E_{10} = 133-160°, duquel aucun produit pur n'a pu être isolé.

En opérant comme ces auteurs nous avons obtenu un liquide dont la distillation a été précédée des signes caractéristiques d'une déshydratation (variation de la pression, formation de gouttelettes d'eau). Son point d'ébullition (E_8 = 131 - 132°) est nettement inférieur à celui décrit par SMITH et LO. Nous verrons plus loin que ce produit distillé est en fait l'hydrocarbure éthylénique, le carbinol s'étant pratiquement totalement déshydraté durant la distillation.

Ce résultat s'oppose à celui de SMITH et LO (46) qui disent avoir isolé le carbinol et n'avoir pu obtenir l'hydrocarbure éthylénique.

Diphényl [β-tétralyl] carbinol

Si nous n'avons isolé aucun des carbinols intermédiaires avant la déshydratation en hydrocarbures éthyléniques, nous avons préparé, à titre d'exemple, un carbinol non déshydratable par action de la phényl [β-tétralyl] cétone sur le bromure de phénylmagnésium.



Nous avons ainsi obtenu le diphényl [β-tétralyl] carbinol, solide incolore fondant à 111° qui donne une réaction d'halochromie avec l'acide sulfurique concentré, comme le triphénylcarbinol.

III - OBTENTION DES HYDROCARBURES ETHYLENIQUES

Divers procédés de déshydratation des carbinols en série aromatique

La déshydratation des alcools en hydrocarbures éthyléniques est une réaction courante de la chimie organique. Les procédés utilisés sont très nombreux. Dans les séries aromatiques, la déshydratation des alcools relève surtout de la technique de laboratoire. Le groupe hydroxyle étant généralement plus mobile que dans les alcools aliphatiques, il est possible d'user d'actions moins énergiques. Les méthodes employées consistent essentiellement dans le traitement thermique des alcools avec ou sans catalyseurs, ou dans le traitement chimique des termes de transformation de ces alcools (déshydrohalogénation des dérivés halogénés, etc...).

Les alcools aromatiques sont plus sensibles à la chaleur que les alcools aliphatiques. On indique généralement que les alcools aliphatiques tertiaires perdent leur eau spontanément à 200° et les secondaires à 360° (48) par contre le diméthyl [β-naphtyl] carbinol qui ne peut d'ailleurs être isolé, donne quantitativement le β-isopropénylnaphtalène par distillation à 140° (15).

De même, le méthyl [β-naphtyl] carbinol se déshydrate partiellement dès 170° en β-vinylnaphtalène (49). La chaleur seule s'est révélée être le meilleur moyen de déshydratation des carbinols acénaphténiques (28).

De nombreux agents ont été préconisés.

Les réactifs acides sont les plus courants.

L'acide oxalique anhydre a été fréquemment employé : à 180° il déshydrate le diméthyl [α-naphtyl] carbinol en α-isopropénylnaphtalène (50) et le phénylbenzylcarbinol en stilbène (51). L'acide sulfurique dilué agit de même à température plus basse (52). L'acide orthophosphorique déshydrate, à 120°, le méthylphénylcarbinol en styrolène avec polymérisation partielle (53). Selon ANSART (28), par dissolution dans l'acide acétique chaud, le phényl [acénaphtyl-5] carbinol est déshydraté en phényl-1 [acénaphtyl-5]-1 éthylène qui cristallise par refroidissement.

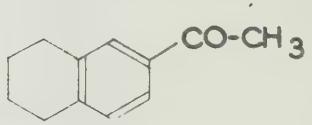
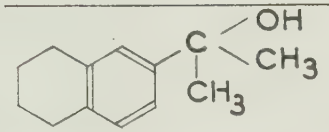
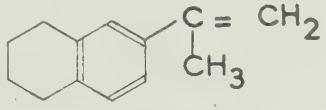
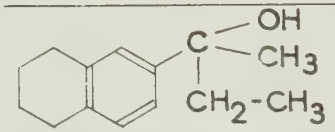
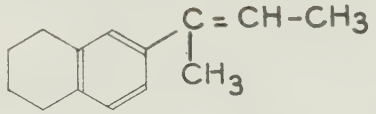
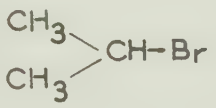
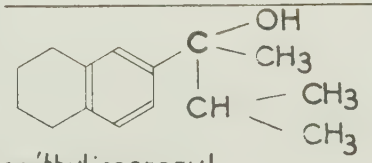
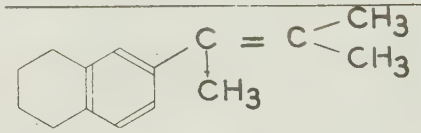
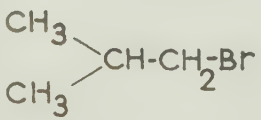
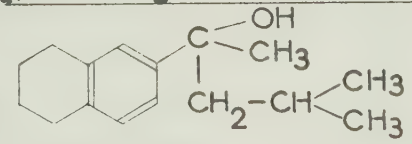
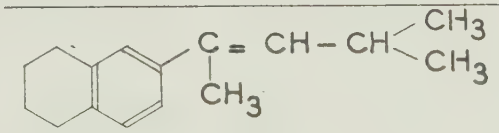
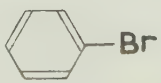
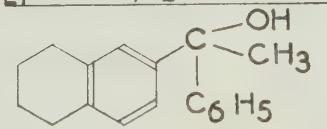
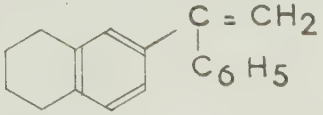
Les chlorures d'acides ont été également utilisés : le chlorure de thionyle déshydrate, à 0°, l'alcool phénylisobutylique en ω-diméthylstyrolène (54). Le chlorure d'acétyle a été utilisé pour la déshydratation du phénylbenzylcarbinol en stilbène (55) ; le chlorure d'oxalyle pour la déshydratation du méthylphénylcarbinol en styrolène (56).

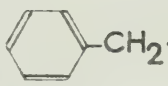
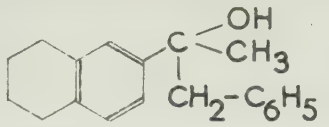
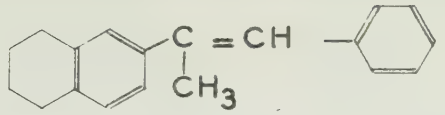
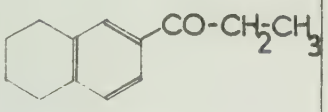
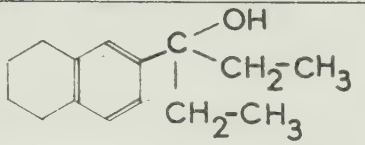
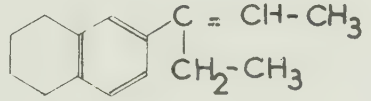
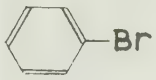
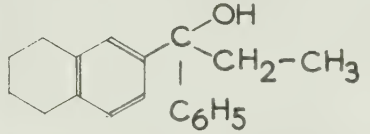
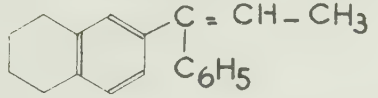
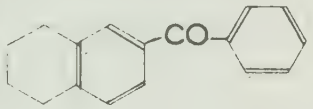
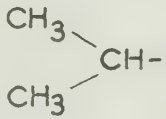
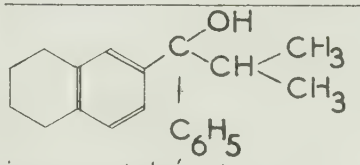
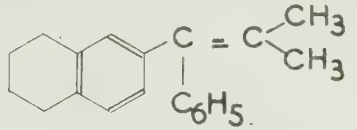
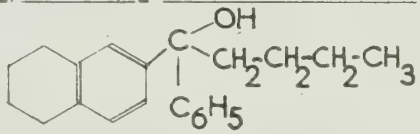
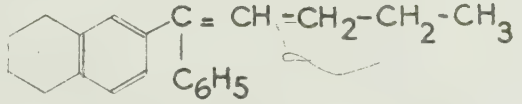
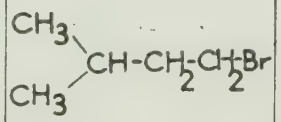
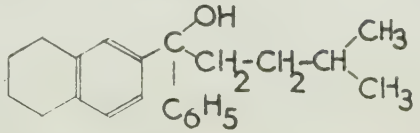
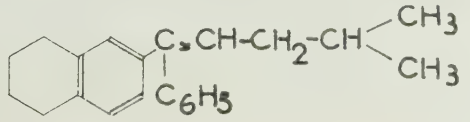
Parmi les anhydrides, citons l'anhydride acétique qui donne l'α-méthylstilbène à partir du méthylphénylbenzylcarbinol (55) et l'anhydride phosphorique qui déshydrate les α- et β- naphtyléthylcarbinols en propénylnaphtalènes (57).

Ces exemples concernent des alcools secondaires et tertiaires.

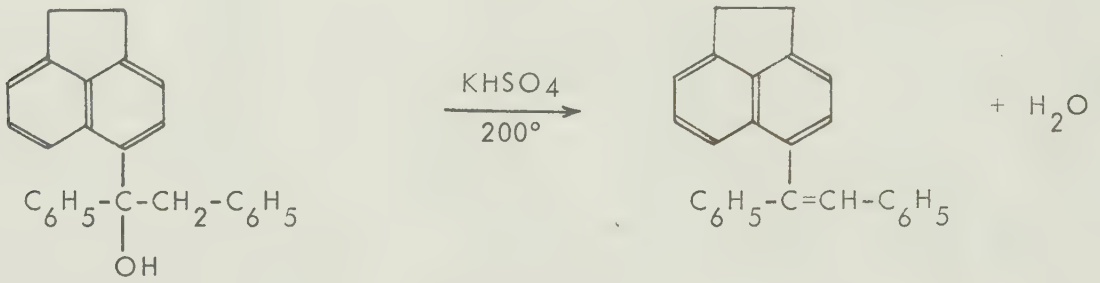
Le bisulfate de potassium a été utilisé pour des alcools primaires, secondaires et tertiaires. A 140-150°, il déshydrate l'alcool α-naphtyléthylique en α-vinylnaphtalène (58, 18), le benzyl [α-naphtyl] carbinol en α-styrylnaphtalène (16) et le diméthyl [α-naphtyl] carbinol en α-isopropénylnaphtalène (3).

Tableau III Préparation des hydrocarbures éthyléniques β-tétrahydronaphtaléniques

Cétones	Dérivés halogénés	Carbinols non isolés	Hydrocarbures éthyléniques	Rdt
 méthyl [β-tétralyl] cétone	CH_3-I	 diméthyl [β-tétralyl] carbinol	 [β-tétralyl]-2 propène-1	90%
〃	CH_3-CH_2-Br	 méthyléthyl [β-tétralyl] carbinol	 [β-tétralyl]-2 butène-2	80%
〃		 méthylisopropyl [β-tétralyl] carbinol	 méthyl-3 [β-tétralyl]-2 butène-2	66%
〃		 méthylisobutyl [β-tétralyl] carbinol	 méthyl-4 [β-tétralyl]-2 pentène-2	36%
〃		 méthylphényl [β-tétralyl] carbinol	 phényl-1 [β-tétralyl]-1 éthylène	56%

"		 méthyl benzyl [β-tétralyl] carbinol	 phényl-1 [β-tétralyl]-2 propène-1	63%
 éthyl [β-tétralyl] cétone	CH_3-CH_2-Br	 diéthyl [β-tétralyl] carbinol	 [β-tétralyl]-3 pentène-2	80%
"		 éthylphényl [β-tétralyl] carbinol	 phényl-1 [β-tétralyl]-1 propène-1	65%
 phényl [β-tétralyl] cétone		 isopropylphényl [β-tétralyl] carbinol	 méthyl-2 phényl-1 [β-tétralyl]-1 propène-1	36%
"	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Br$	 butyl phényl [β-tétralyl] carbinol	 phényl-1 [β-tétralyl]-1 pentène-1	50%
"		 isoamylphényl [β-tétralyl] carbinol	 méthyl-4 phényl-1 [β-tétralyl]-1 pentène-1	53%

A 200° en présence de bisulfate de potassium, le benzyl [acénaphtyl-3] carbinol se déshydrate en styryl-3 acénaphtène (29) et le phénylbenzyl [acénaphtyl-5] carbinol donne l'acénaphtyl-5 stilbène (28).



Rappelons ici également la déshydratation du méthyl [β-tétralyl] carbinol en β-vinyltétraline (5).

L'effet déshydratant de ces agents acides est généralement attribué au cation hydrogène ; il est souvent admis la formation intermédiaire d'esters.

Le traitement par la potasse solide a été préconisé par SABETAY (59) pour la préparation de dérivés vinyliques, par déshydratation d'alcools aromatiques primaires. La méthode consiste à distiller l'alcool sous pression réduite en présence de potasse en morceaux. Elle a été utilisée avec succès pour l'obtention des α- et β- vinylnaphtalènes (12).

D'autres agents ont été utilisés pour la déshydratation d'alcools aromatiques et notamment l'iode selon la méthode de HIBBERT (60), le cuivre métallique employé par TIFFENEAU pour obtenir l'isopropénylbenzène à partir du diméthylphénylcarbinol (61).

Les techniques de déshydratation en phase vapeur sur catalyseur, courantes en série aliphatique, sont appliquées de plus en plus aux alcools aromatiques. Rappelons à ce sujet les travaux de MOWRY (6, 22) sur la déshydratation d'alcools aromatiques secondaires par passage des vapeurs à 300° sur de l'alumine activée, pour obtenir en particulier la vinyl-6 tétraline.

Déshydratation des carbinols bruts ar-tétrahydronaphtaléniques

Dans notre travail nous n'avons pas essayé systématiquement plusieurs modes de déshydratation sur chaque composé. Nous nous sommes contenté des méthodes simples.

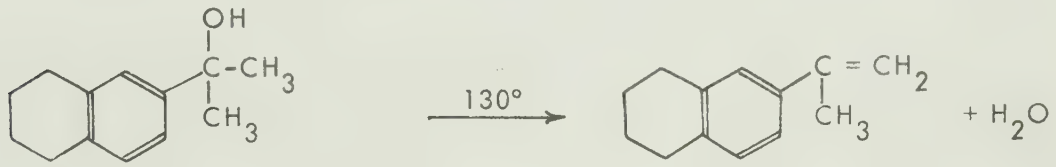
La déshydratation a été plus ou moins difficile suivant les cas ; l'expérience nous a conduits à utiliser les trois procédés suivants :

- simple distillation sous pression réduite
- chauffage à 150° en présence de $KHSO_4$
- chauffage à 150° en présence d'acide oxalique anhydre.

1 - Déshydratation par simple distillation sous pression réduite

Nous avons déjà signalé au cours de ce chapitre l'impossibilité dans laquelle nous

nous trouvions d'isoler le diméthyl [β-tétralyl] carbinol décrit par SMITH et LO (46). La simple distillation du produit brut à 130° a conduit à l'isopropényl-6 tétraline ([β-tétralyl]-2 propène-1) avec un rendement de 90% calculé à partir de la cétone de départ.

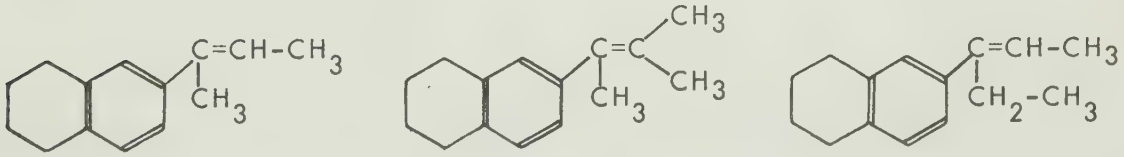


On ne peut s'empêcher de remarquer ici l'analogie étroite qu'il y a entre le mode d'obtention de cet hydrocarbure et celui de l'isopropényl-2 naphtalène cité par GRIGNARD (15).

Dans les autres préparations, le déshydratation n'a pu être faite ainsi ; la distillation a toujours conduit à un mélange de carbinol et d'hydrocarbure éthylénique.

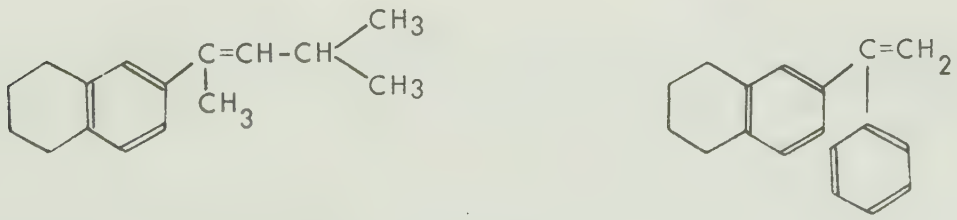
2 - Déshydratation en présence de bisulfate de potassium

Le chauffage des produits bruts provenant des réactions de GRIGNARD à 150° pendans 3 heures en présence de bisulfate de potassium a conduit, dans trois cas, aux termes déshydratés avec des rendements voisins de 80%. Nous avons ainsi obtenu les [β-tétralyl]-2 butène-2, méthyl-3 [β-tétralyl]-2 butène-2 et [β-tétralyl]-3 pentène-2



qui sont tous trois, comme l'hydrocarbure précédent, à chaîne latérale aliphatique.

L'emploi du bisulfate de potassium s'est révélé moins efficace pour l'obtention du méthyl-4 [β-tétralyl]-2 pentène-2 et du phényl-1 [β-tétralyl] -1 éthylène,



qui n'ont pas été déshydratés complètement.

Il n'a pas permis d'isoler les autres termes non saturés comportant un groupement phényl en chaîne latérale. Les produits issus de la déshydratation ont distillé sur un

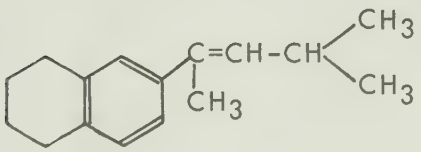
grand intervalle de température et étaient donc constitués d'un mélange d'hydrocarbure et de carbinol.

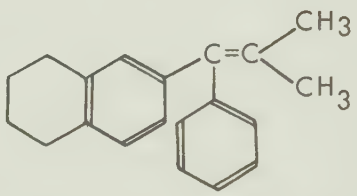
3 - Déshydratation à l'aide de l'acide oxalique anhydre

L'emploi de l'acide oxalique anhydre a permis d'obtenir le méthyl-4 [β-tétralyl]-2 pentène-2 et le phényl-1 [β-tétralyl]-1 éthylène à un degré de déshydratation plus poussé qu'avec le bisulfate de potassium comme en témoigne les dosages des doubles liaisons.

A l'aide de cet agent déshydratant, nous avons pu isoler tous les hydrocarbures éthyléniques comportant un noyau benzénique en chaîne latérale alors que les essais de déshydratation avec le bisulfate de potassium avaient été mauvais. En général un chauffage de trois à quatre heures à 150°-160° suffit pour déshydrater les carbinols.

Les rendements calculés à partir de la cétone de départ, sont toutefois inférieurs à ceux observés précédemment : ils varient généralement entre 50 et 65 %. Ces valeurs plus faibles sont dues à une résinification plus ou moins importante de la substance pendant la déshydratation et pendant la distillation. En effet, nous avons constaté que les hydrocarbures obtenus abandonnent, au cours de leur distillation, des résidus qui se prennent en masse au refroidissement pour donner des résines non distillables. Cette résinification a été très marquée lors de la préparation du méthyl-4 [β-tétralyl]-2 pentène-2 et du méthyl-2 phényl-1 [β-tétralyl]-1 propène-1,





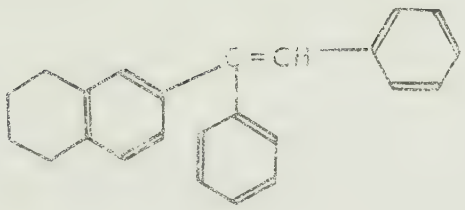
qui ont été obtenus tous deux avec un rendement de 36% seulement. La quantité de substance résinifiée, non distillable était plus importante que la quantité d'hydrocarbure distillé.

Le tableau III résume les différentes préparations qui nous ont conduits aux hydrocarbures à chaîne latérale éthylénique fixée en 6 sur le noyau de la tétraline à l'aide de réactions de GRIGNARD entre les cétones β-tétrahydronaphtaléniques et divers composés organomagnésiens.

Nous indiquons, dans ce tableau successivement pour chaque opération : la cétone et le composé halogéné utilisés dans la réaction de GRIGNARD, le carbinol attendu mais non isolé, l'hydrocarbure éthylénique et enfin le rendement de la préparation calculé à partir de la cétone de départ.

Essai de préparation du diphényl-1-2 [β-tétralyl]-1 éthylène

Une dernière préparation a été faite dans le but d'isoler le diphényl-1-2 [β-tétralyl]-1 éthylène ([α-stilbényl]-6 tétraline)



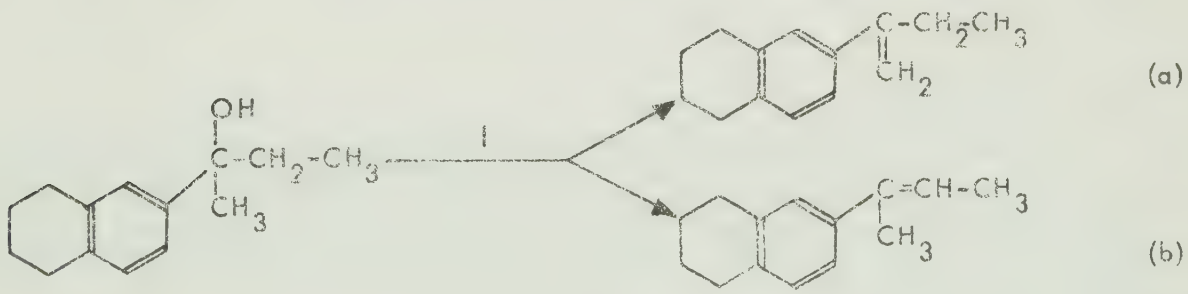
par condensation de la phényl [β-tétralyl] cétone avec le chlorure de benzylmagnésium et par déshydratation subséquente.

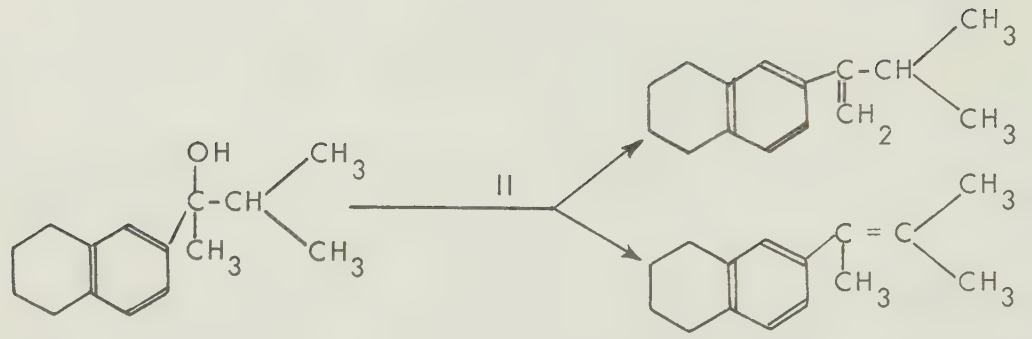
Nous n'avons obtenu qu'une substance résineuse collante, difficilement manipulable, que nous n'avons pas identifiée mais qui est certainement un hydrocarbure éthylénique comme le montre le dosage des doubles liaisons.

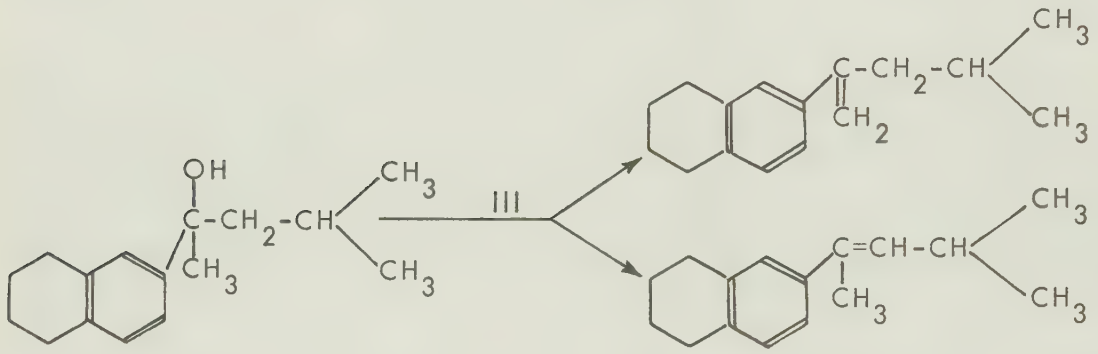
Il est bon de remarquer que KHALETSKII et KAPLAN (62) ont connu les mêmes difficultés pour isoler le composé analogue en série β-naphtalénique. Si ces auteurs ont pu isoler le phénylbenzyl [β-naphtyl] carbinol provenant de la réaction de la phényl [β-naphtyl] cétone et du chlorure de benzylmagnésium, solide fondant à 109,5 - 111°, ils n'ont obtenu, après déshydratation par le bisulfate de potassium qu'une masse résineuse, non cristallisable, qu'ils considèrent comme étant l'hydrocarbure éthylénique.

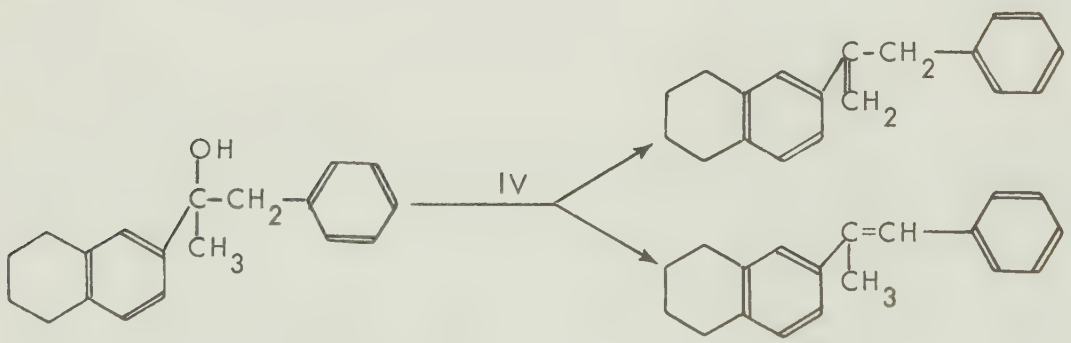
IV - STRUCTURE DES HYDROCARBURES POUR LESQUELS IL POURRAIT Y AVOIR INDETERMINATION

Selon la structure des alcools, la réaction de déshydratation peut se produire aux dépens d'un atome d'hydrogène de l'un ou de l'autre des atomes de carbone voisins de l'atome de carbone fonctionnel. Il peut être nécessaire alors de déterminer la structure de l'hydrocarbure obtenu. Parmi les carbinols bruts (non isolés) que nous avons soumis à la déshydratation, cette indétermination existait dans quatre cas : pour les méthyléthyl-, méthylisopropyl-, méthylisobutyl- et méthylbenzyl [β-tétralyl] carbinols.









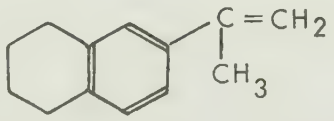
Cette incertitude, quant à l'emplacement de la double liaison selon l'origine de l'atome d'hydrogène arraché, peut déjà être partiellement levée par la règle généralement admise selon laquelle les atomes d'hydrogène fixés sur les atomes de carbone les moins hydrogénés sont les plus labiles ; ces atomes sont plus facilement arrachés au cours de la déshydratation.

Ces considérations permettent donc de prévoir pour nos quatre hydrocarbures la structure (b) ou du moins une prépondérance très nette de cette structure par

rapport à la forme (a).

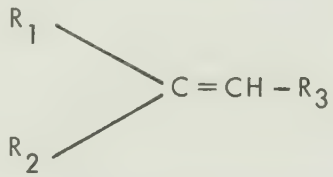
L'analyse infra-rouge a permis de confirmer plus ou moins parfaitement ces présomptions.

Les produits ont été analysés * ainsi que l'isopropényl-6 tétraline qui comporte obligatoirement un groupement méthylénique terminal, et qui a servi de terme de comparaison.

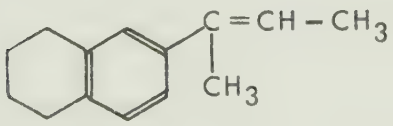


Le spectre de cet hydrocarbure a mis en évidence la présence du groupement méthylénique terminal, caractérisé par quatre pics caractéristiques sur le graphique. Ces pics n'ont pas été décelés dans les spectres des hydrocarbures étudiés, mais en revanche nous avons observé d'autres pics caractéristiques des structures présumées (b).

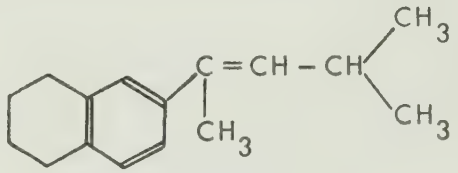
La présence, dans le cas des produits issus des réactions I et III, de la plupart des pics correspondant à la formule générale :



permet de penser que ces deux hydrocarbures possèdent la structure (b).

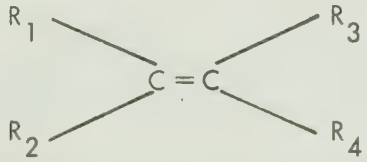


I b



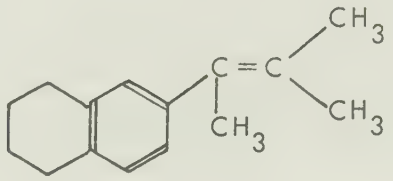
III b

Dans le cas du produit provenant de la réaction II, nous avons pu remarquer, avec cependant moins de précision que pour les hydrocarbures précédents, des pics caractéristiques de la formule générale :



* Les spectres ont été obtenus par A. BUATOIS au cours de son travail:le diplôme d'études supérieures au Laboratoire de Chimie Physique. Nous l'en remercions bien vivement.

ce qui tend à attribuer au composé obtenu la structure (b)



II b

Le produit solide, issu de la réaction IV, a donné, par l'emploi d'une pastille peut-être insuffisamment compacte, un diagramme de faible intensité comportant des pics très peu marqués et rendant toute interprétation impossible.

D'une façon générale l'interprétation des diagrammes est très difficile. Dans certains domaines du graphique, le voisinage très étroit de pics différents provoque une confusion qui empêche de discerner avec certitude le pic caractéristique d'un groupement (ou d'une formule) du pic caractéristique d'un autre groupement (ou d'une autre formule). De plus , l'intensité assez réduite dans certains cas (pics peu marqués) augmente encore l'imprécision de cette analyse infra-rouge.

Sans être absolument concluante, cette étude permet cependant de montrer que les hydrocarbures analysés possèdent vraisemblablement la structure présumée (b), ce qui est en accord avec la règle énoncée plus haut.

On pourrait objecter qu'il existe une méthode chimique bien connue, c'est la méthode par ozonolyse de DOEUVRE (63) permettant de caractériser et même de doser les groupements méthyléniques terminaux. Nous ne l'avons pas utilisée, mais, à titre de comparaison, pour appuyer la structure présumée (b) du méthyl-3 [β-tétralyl] -2 butène-2 (II), nous signalerons que l'hydrocarbure obtenu par déshydratation du méthyl-isopropylphénylcarbinol est bien le triméthylstyrolène et non l'isopropyl-1 phényl-1 éthylène (64).

CHAPITRE DEUXIEME

PROPRIETES DES HYDROCARBURES ETHYLENIQUES OBTENUS

PROPRIETES PHYSIQUES

Les hydrocarbures éthyléniques tétrahydronaphtaléniques que nous avons préparés, à l'exception d'un seul qui est solide, sont des liquides plus ou moins visqueux. Ils distillent en donnant des liquides incolores ou jaunes et en abandonnant parfois un résidu résinifié non distillable.

Leurs températures d'ébullition sont régulièrement plus élevées que celles des hydrocarbures benzéniques du même type (voir Tableau IV) mais elles sont peu différentes de celles des hydrocarbures naphtaléniques et des hydrocarbures acénaphténiques (28).

Le seul hydrocarbure solide obtenu est le phényl-1 [β-tétralyl]-2 propène-1 qui, après être resté longtemps en surfusion (ce qui a permis de mesurer son indice de réfraction et sa densité), s'est pris en masse pour donner, après cristallisation, un solide incolore fondant à 48-49°. Son point de fusion est donc nettement inférieur à celui de son correspondant en série benzénique, l'α-méthylstilbène (F = 82°).

Ces produits sont solubles dans le benzène, l'éther, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et à chaud dans l'alcool, le méthanol et la ligroïne. Les mesures de masse moléculaire par cryoscopie ont été faites en solution benzénique.

Les mesures des indices de réfraction et des densités montrent que les hydrocarbures tétrahydronaphtaléniques sont des liquides plus réfringents et plus denses que leurs correspondants benzéniques, sans cependant présenter de différences importantes. On ne peut pas faire de comparaison avec les composés naphtaléniques analogues qui sont presque tous des solides.

Dans le tableau comparatif IV, sont rassemblées les grandeurs physiques que nous avons eu l'occasion de déterminer sur ces hydrocarbures tétrahydronaphtaléniques ainsi que celles qui ont été publiées pour les composés analogues déjà décrits en série benzénique.

Tableau IV_ Comparaison de quelques homologues du benzène et de la tétraline

HYDROCARBURES	R = phényle				R = β-tétralyle		
	Etat	Densité ou . P.F.	. P.E.	réf	Etat	Densité ou . P.F.	. P.E.
R-C(CH$_3$)=CH$_2$	liquide $n_D^{10} = 1,542$	$d_4^{10} = 0,916$	$E_{17} = 60°$	(68)	liquide $n_{19} = 1,5610$	$d_{19} = 0,9810$	$E_8 = 131\text{-}2°$
R-C(CH$_3$)=CH-CH$_3$	liquide $n_D^{22} = 1,529$	$d_4^{22} = 0,909$	$E_{17} = 81°$	(69)	liquide $n_{21} = 1,5590$	$d_{21} = 0,9830$	$E_4 = 129\text{-}131°$
R-C(CH$_3$)=C(CH$_3$)$_2$	liquide $n_D^{20} = 1,5164$	$d_4^{20} = 0,8917$	$E = 189\text{-}190°$	(70)	liquide $n_{21} = 1,5520$	$d_{21} = 0,9785$	$E_3 = 125\text{-}6°$
R-C(CH$_2$-CH$_3$)=CH-CH$_3$	liquide $n_D^{15} = 1,5266$	$d_4^{14} = 0,9173$	$E_{750} = 195°$	(61) (71)	liquide $n_{21} = 1,5415$	$d_{21} = 0,9605$	$E_5 = 131°$
R-C(CH$_3$)=CH-CH(CH$_3$)$_2$	liquide $n_D^{16} = 1,5231$	$d_{16} = 0,909$	$E_{764} = 207°$	(72)	liquide. $n_{19} = 1,5455$	$d_{19} = 0,9677$	$E_1 = 116\text{-}8°$
R-C(C$_6$H$_5$)=CH$_2$	liquide $n_D^{14} = 1,610$	$d_4^{14} = 1,038$	$E_{16} = 147°$	(73)	liquide $n_{20} = 1,6112$	$d_{20} = 1,04898$	$E_2 = 171°$
R-C(C$_6$H$_5$)=CH-CH$_3$	Solide	$F = 52°$	$E_{11} = 149°$ $E_{20} = 169\text{-}170°$	(73)	liquide $n_{21} = 1,6065$	$d_{21} = 1,04893$	$E_1 = 176°$
R-C(CH$_3$)=CH-C$_6$H$_5$	Solide	$F = 82°$	$E_{19} = 178°$	(73) (61)	solide $n_{19} = 1,6235$ (surfusion)	$F = 48\text{-}49°$ $d_{19} = 1,0430$	$E_3 = 195\text{-}200°$
R-C(C$_6$H$_5$)=C(CH$_3$)$_2$	liquide $n_D^{16} = 1,596$	$d_0^{16} = 1,0240$	$E_{15} = 150\text{-}2°$ $E = 293°$	(74)	liquide $n_{22} = 1,5970$	$d_{22} = 1,0489$	$E_4 = 185\text{-}7°$
R-C(C$_6$H$_5$)=CH-CH$_2$-CH$_2$-CH$_3$	liquide $n_D^{15} = 1,5768$	$d_4^0 = 1,0139$	$E_{13} = 170°$	(75)	liquide $n_{22} = 1,5963$	$d_{22} = 1,0455$	$E_2 = 190°\,5$
R-C(C$_6$H$_5$)=CH-CH$_2$-CH(CH$_3$)$_2$	liquide $n_D^{18} = 1,5746$	$d_4^{25} = 0,9725$	$E_{16} = 178°$	(76)	liquide $n_{21,5} = 1,5892$	$d_{21,5} = 1,0301$	$E_1 = 188\text{-}190°$

En série β-naphtalénique, quatre hydrocarbures ont déjà été décrits (15, 77, 19, 78, 79, 80) ; leurs constantes physiques seront données dans la partie expérimentale.

Les réfractions moléculaires calculées selon la loi de LORENZ-LORENTZ (65) présentent une exaltation qui est en général peu élevée hormis quelques exceptions. Elle est même légèrement inférieure à celle des composés naphtaléniques correspondants à chaîne latérale saturée dont il sera fait mention dans la suite de ce travail. Des travaux modernes ont mis en évidence que, contrairement aux conclusions d'AUWERS (66), l'exaltation de la réfraction moléculaire est d'autant plus forte que la masse moléculaire est plus élevée dans les corps de constitution analogue (67). Nous n'avons pas observé cette régularité par comparaison avec la série benzénique.

PROPRIETES CHIMIQUES

Comme les propriétés physiques, les caractères chimiques des hydrocarbures éthyléniques de la série de la tétraline ressemblent à ceux des hydrocarbures analogues d'autres séries aromatiques. Il semble cependant qu'il y ait une atténuation de la réactivité de la double liaison peut-être due à l'augmentation de la masse moléculaire, par rapport aux hydrocarbures éthyléniques dérivés du benzène.

Nous avons examiné successivement le comportement à la chaleur, puis les réactions caractéristiques de la double liaison : fixation du brome, fixation de l'hydrogène par hydrogénation catalytique, fixation du chlorure de nitrosyle. Les colorations d'halochromie dans l'acide sulfurique ont été également observées.

L'hydrogénation a conduit aux termes à chaîne latérale saturée.

L'action du chlorure de nitrosyle a permis, dans trois cas seulement, d'isoler un nitrosochlorure cristallisé.

Nous n'avons pas obtenu d'autres dérivés caractéristiques de ces hydrocarbures : ni le brome, ni l'acide picrique qui donne en solution dans le méthanol des colorations jaunes ou orangées sans précipitation, n'ont permis d'obtenir des produits d'addition typiques comme c'est le cas dans d'autres séries.

A côté de ces propriétés propres à la double liaison éthylénique, nous avons étudié une propriété caractéristique du noyau tétrahydronaphtalénique : sa déshydrogénation. Nous avons obtenu, non pas les hydrocarbures éthyléniques analogues de la série du naphtalène, mais les termes à chaîne latérale saturée à l'exception de quelques cas où nous avons recueilli des mélanges d'hydrocarbures saturés et éthyléniques.

I - ACTION DE LA CHALEUR

En général, dans les séries aromatiques, les hydrocarbures éthyléniques qui n'ont pas la forme vinylique font preuve d'une bonne stabilité à la chaleur.

Certains de nos hydrocarbures sont cependant sensibles à ce facteur et se résinifient en plus ou moins grande quantité au cours de leur distillation en abandonnant un résidu qui se prend en masse. Ce phénomène a été très marqué pour le méthyl-4 [β-tétralyl] -2 pentène-2 et le méthyl-2 phényl-1 [β-tétralyl]-1 propène-1 pour lesquels la quantité de résine restée dans le ballon à distiller était supérieure à la quantité de produit distillé.

II - ACTION DU BROME

Le caractère chimique principal des produits de déshydratation des carbinols est la non saturation, mise en évidence par la décoloration d'une solution de brome qui permet immédiatement, au cours d'une préparation, de distinguer l'hydrocarbure du carbinol.

La fixation du brome sur la double liaison est rapide et généralement le dosage montre qu'elle est quantitative. Cependant la réaction est compliquée par la bromuration de la chaîne ou du noyau.

La méthode de MAC ILHINEY (81) bien qu'elle soit l'une des méthodes permettant de tourner cette difficulté n'a pas donné de résultats valables avec nos hydrocarbures éthyléniques ; les valeurs observées de la double liaison ont toujours été très faibles et différentes d'un essai à l'autre. Il semble que la très grande réactivité du noyau de la tétraline envers le brome, qui se manifeste à l'obscurité dès 0° (82) pour donner un dérivé monobromé, soit la cause principale de cet échec.

Nous n'avons pu, sans doute pour la même raison, isoler les composés d'addition de nos hydrocarbures avec le brome. Pensant que le brome se fixerait tout d'abord sur la double liaison éthylénique, nous n'avons engagé en réaction que la quantité nécessaire à la saturation de cette double liaison ; mais nous n'avons recueilli, à chaque essai, qu'une huile visqueuse.

III - HYDROGENATION

L'hydrogénation catalytique nous a permis, d'une part, de doser les doubles liaisons éthyléniques de nos hydrocarbures et, d'autre part, d'obtenir les termes saturés correspondants.

A - Dosage des doubles liaisons

Devant les difficultés rencontrées avec la méthode de MAC ILHINEY, nous avons utilisé une méthode de semi-microhydrogénation pour doser les doubles liaisons.

Ce procédé consiste à agiter en présence d'hydrogène, à la pression et à la température ordinaires, une petite quantité de substance (50 à 100 mg) avec du palladium sur du charbon actif au sein d'acide acétique. La lecture d'une burette à mercure graduée, reliée au réservoir à réaction, indique à chaque instant le volume d'hydrogène fixé. La lecture finale donne le volume total qui permet de calculer le nombre de doubles liaisons éthyléniques.

La fixation est très rapide au début, puis la vitesse d'absorption décroît très vite pour s'annuler en général après une durée de trois quarts d'heure à une heure.

Ces dosages ont permis de montrer que les hydrocarbures possèdent effectivement une chaîne latérale non saturée (voir tableau V).

TABLEAU V - DOSAGE DES DOUBLES LIAISONS

Substance analysée	Nombre de double liais. par moléc.
[β-tétralyl]-2 propène-1	0,99
[β-tétralyl]-2 butène-2	1,23
méthyl-3 [β-tétralyl]-2 butène-2	1,34
[β-tétralyl]-3 pentène-2	1,02
méthyl-4 [β-tétralyl]-2 pentène-2	1,28
phényl-1 [β-tétralyl]-1 éthylène	1,00
phényl-1 [β-tétralyl]-1 propène-1	0,97
phényl-1 [β-tétralyl]-2 propène-1	1,02
méthyl-2 phényl-1 [β-tétralyl]-1 propène-1	1,08
phényl-1 [β-tétralyl]-1 pentène-1	1,12
méthyl-4 phényl-1 [β-tétralyl]-1 pentène-1	1,18

Les valeurs obtenues sont généralement voisines de 1. Cependant certaines dépassent l'unité pour atteindre : 1,2 et même 1,3. Il est difficile d'expliquer cette fixation excessive ; il ne semble pas que cela soit dû à une hydrogénation du noyau.

Dans un essai d'hydrogénation de la tétraline, dans ces conditions, nous n'avons pas observé de fixation.

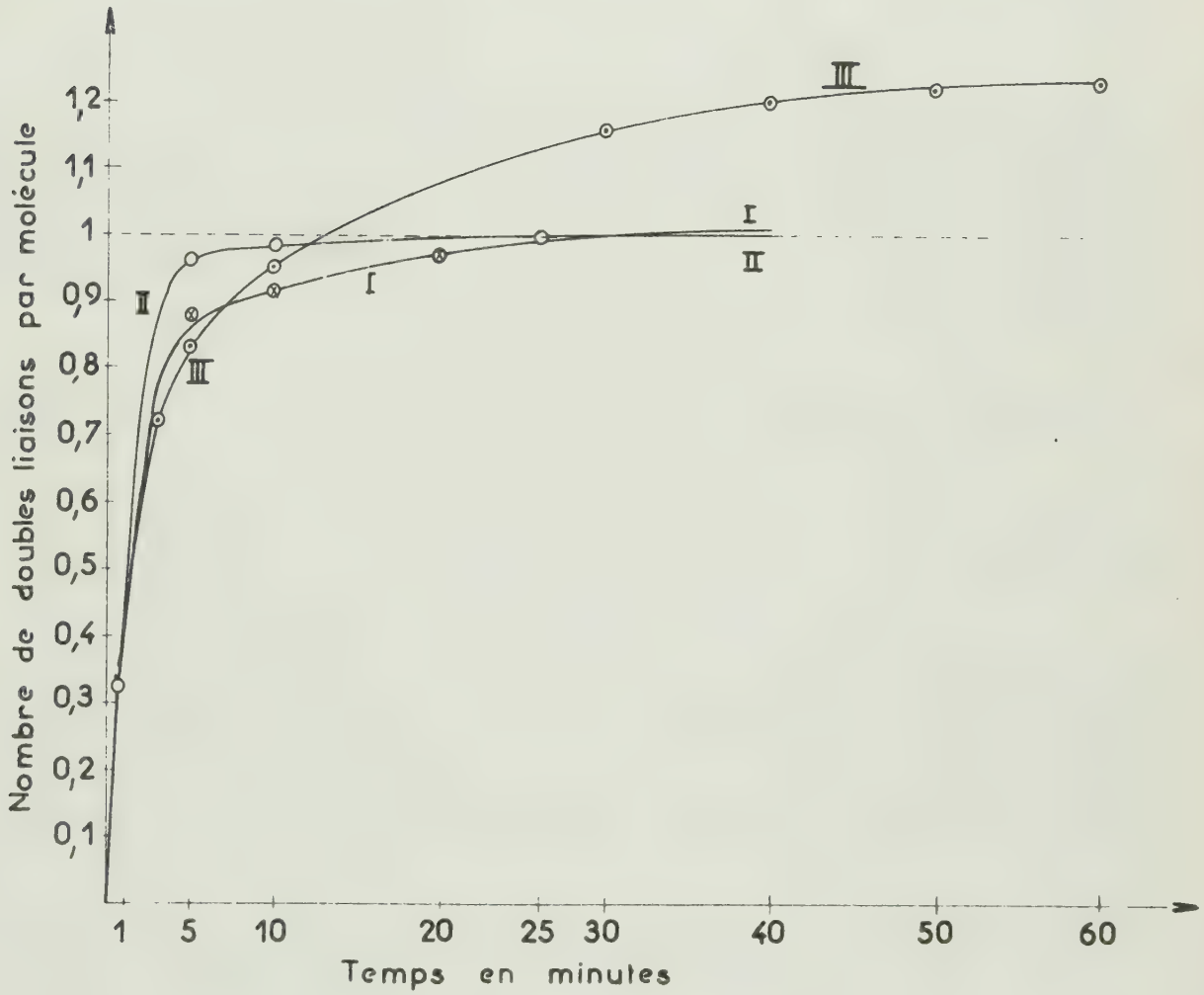
Ces résultats n'infirment pas nos conclusions quant à la présence d'une double liaison éthylénique dans nos hydrocarbures, mais montrent que les produits correspondant à ces dosages anormaux n'ont pas été isolés à l'état parfaitement pur.

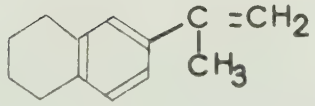
Les courbes de la figure ci-après montrent l'allure de la fixation de l'hydrogène par les hydrocarbures analysés. Nous avons choisi trois exemples qui illustrent bien l'ensemble des résultats obtenus. On peut remarquer que l'absorption très rapide atteint une valeur très proche de la saturation en un laps de temps très court dans le cas du [β-tétralyl]-2 propène-1 (courbe I) et du phényl-1 [β-tétralyl]-1 éthylène (courbe II). En effet, au bout de 5 minutes, on note déjà 0,88 double liaison par molécule pour le premier hydrocarbure et 0,96 pour le deuxième. La fixation se poursuit ensuite lentement et est totale en 40 minutes.

Dans le troisième exemple, le [β-tétralyl]-2 butène-2 (courbe III), on remarque une différence dans l'allure de la courbe : après une première partie abrupte correspondant à une absorption rapide (0,8 double liaison en 5 minutes), elle ne présente pas un brusque changement de pente comme les deux autres courbes. La fixation d'hydrogène se poursuit assez régulièrement pour atteindre finalement, en une heure, une valeur correspondant à 1,23 double liaison. Ce type de courbe a été rencontré dans

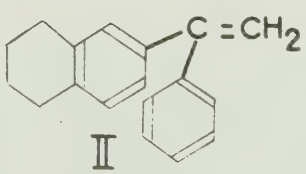
DOSAGE DES DOUBLES LIAISONS ÉTHYLÉNIQUES :

COURBES D'HYDROGÉNATION DE QUELQUES HYDROCARBURES

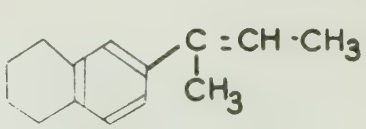




I



II



III

quelques dosages et en particulier dans les dosages des produits donnant des valeurs de la double liaison supérieures à l'unité.

B - Obtention des dérivés à chaîne latérale saturée

1 - Généralités

De nombreux hydrocarbures tétrahydronaphtaléniques à chaîne latérale saturée fixée en position 6 sur le noyau sont connus (83).

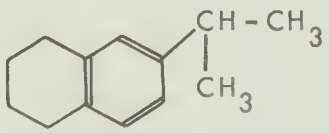
Ils sont préparés le plus souvent par les deux méthodes suivantes :

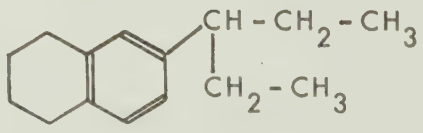
- Réaction de FRIEDEL et CRAFTS - La condensation des chlorures d'alkyle ou d'aryle sur la tétraline en présence de chlorure d'aluminium ou de bromure d'aluminium donne les dérivés substitués en 6. De nombreux composés ont été ainsi isolés (83) et en particulier deux hydrocarbures que nous avons obtenus au cours de l'hydrogénation de nos composés éthyléniques : l'isopropyl-6 tétraline (ou [β-tétralyl]-2 propane) dû aux travaux de BOEDTKER et RAMBECH (84) et de BARBOT (34) et le sec-butyl-6 tétraline (ou [β-tétralyl]-2 butane) décrit par PETROV et ANDREEV (85).

- La réduction de composés tétrahydronaphtaléniques comportant une chaîne latérale conduit dans des conditions convenables aux hydrocarbures.

La réduction de l'isobutyl [β-tétralyl] cétone par le zinc amalgamé selon CLEMMENSEN donne l'isoamyl-6 tétraline (86) ; par la même méthode HART et ROBINSON (87) ont converti toute une série de cétones en hydrocarbures saturés.

La réduction des carbinols par l'hydrogène en présence de chromite de cuivre a été également très utilisée (88) (89). Deux hydrocarbures que nous avons préparés, ont été obtenus de cette façon : le [β-tétralyl]-2 propane, dont nous avons déjà fait mention au cours de cet exposé, qui provient de la réduction du diméthyl [β-tétralyl] carbinol à 225° sous une pression d'hydrogène de 120 atmosphères (SMITH et LO, 46) et le [β-tétralyl]-3 pentane qui provient de la réduction du diéthyl [β-tétralyl] carbinol à 240° sous 120 atmosphères (WIBAUT et PAULIS, 47). Dans ce dernier cas les auteurs ont fait suivre cette opération d'une hydrogénation en présence de nickel de Raney.





D'autres méthodes, moins courantes, ont été utilisées : V. BRAUN et KIRSCHBAUM (90) en condensant le styrolène avec la tétraline, avec addition d'acide sulfurique, ont obtenu un phényl-1 [α ou β-tétralyl]-1 éthane, sans déterminer la position de la chaîne latérale sur le noyau aromatique de la tétraline.

Nous verrons d'ailleurs que le composé à chaîne latérale fixée en 6, que nous avons obtenu, est différent de l'hydrocarbure de V. BRAUN et KIRSCHBAUM (90).

Quelques hydrocarbures saturés ont été obtenus par hydrogénation du composé analogue en série naphtalénique : l'éthyl-2 naphtalène, par exemple, s'hydrogène à 200° en présence de nickel pour donner l'éthyl-6 tétraline (91).

Enfin on constate que l'hydrogénation d'hydrocarbures éthyléniques a été très peu utilisée étant donné le nombre très restreint de ces composés. Nous pouvons citer cependant la transformation du butyl-1 [β-tétralyl]-1 octadécène-1 en butyl-1 [β-tétralyl]-1 octadécane et du butyl-1 [α ou β-tétralyl]-1 docosène-1 en butyl-1 [α ou β-tétralyl]-1 docosane par hydrogénation au sein de l'acide acétique en présence de dioxyde de platine (8).

2 - Hydrogénation à la pression et à la température ordinaires

Les possibilités d'hydrogénation des doubles liaisons éthyléniques en présence de nickel de Raney à la pression et à la température ordinaires en solution dans les alcools méthylique ou éthylique sont différentes selon la position et le nombre des restes fixés aux atomes de carbone de la double liaison (92). Les auteurs s'accordent pour constater que la fixation d'hydrogène se fait le mieux sur les groupements vinyliques (Type I, exemple styrolène) :

$$R - CH = CH_2 \qquad \text{type I}$$

ou méthovinyliques (type I', exemple isopropénylbenzène)

$$R - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH_2 \qquad \text{type I'}$$

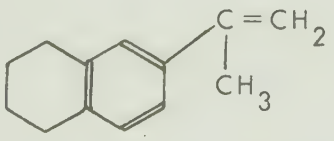
Elle est un peu moins facile sur les hydrocarbures du genre stilbène :

$$R - CH = CH - R' \qquad \text{type II}$$

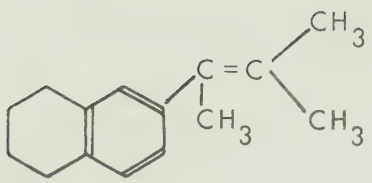
Enfin l'hydrogénation ne se fait plus lorsque la substitution est plus poussée, comme dans l'α-méthylstilbène :

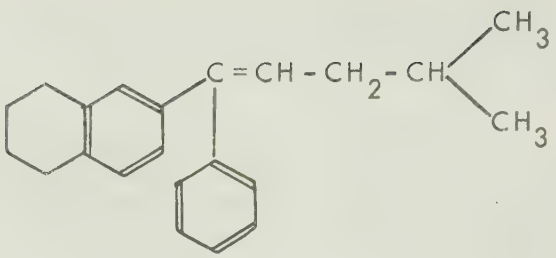
$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - C_6H_5 \qquad \text{type III}$$

Au cours de notre travail nous avons hydrogéné trois hydrocarbures tétrahydronaphtaléniques à la température et à la pression ordinaires : le [β-tétralyl]-2 propène-1 qui appartient au type I',



le méthyl-3 [β-tétralyl]-2 butène-2 et le méthyl-4 phényl-1 [β-tétralyl]-1 pentène-1 qui se rattachent au type III :





Les observations que nous avons faites ne concordent pas parfaitement avec les règles générales énoncées ci-dessus. Le [β-tétralyl]-2 propène-1 n'a fixé qu'un volume d'hydrogène égal à la moitié du volume calculé ; nous avons recueilli un mélange de dérivé saturé et de produit de départ.

Les deux autres hydrocarbures ont fixé respectivement 70% et 90% du volume calculé. Dans le cas du méthyl-3 [β-tétralyl]-2 butène-2 nous avons obtenu un mélange dont le dosage des doubles liaisons indiquait : 0,3. Dans le cas du méthyl-4 phényl-1 [β-tétralyl]-1 pentène-1, nous avons isolé le dérivé saturé (0,0 double liaison), la fraction de produit éthylénique non transformé étant restée à l'état de résine non distillable. Nous n'avons d'ailleurs pas observé la formation d'un tel résidu au cours de la distillation du produit issu de l'hydrogénation sous pression, toute la substance ayant été transformée en dérivé saturé.

Si ces résultats ne sont pas entièrement conformes à la règle énoncée au début de ce paragraphe, ils montrent cependant qu'il est difficile de saturer les doubles liaisons éthyléniques de nos hydrocarbures dans ces conditions ; on aboutit à un mélange du terme saturé et du produit de départ.

L'hydrogénation sous pression et à chaud a permis, en général, de saturer entièrement la chaîne éthylénique.

3 - Hydrogénation sous pression

Nous avons hydrogéné les hydrocarbures éthyléniques en opérant à 60° sous une pression de 50 kg en présence de nickel de Raney. Dans ces conditions, la fixation doit porter uniquement sur la chaîne latérale sans atteindre le noyau tétrahydronaphtalénique ; en effet l'hydrogénation de la tétraline en décaline en présence de ce catalyseur nécessite une température de 175 à 200° et une pression supérieure à 100 atmosphères (93).

Cette hydrogénation a conduit aux termes saturés correspondants avec des rendements nets atteignant généralement 70 à 80% (voir tableau VI). La plupart des produits obtenus ont leur chaîne latérale entièrement saturée (voir tableau VI, dosage des doubles liaisons).

4 - Propriétés

Les différentes constantes physiques que nous avons eu l'occasion de mesurer sur ces produits sont rassemblées dans le tableau VI.

Ces hydrocarbures sont tous des liquides incolores beaucoup moins visqueux que les composés éthyléniques correspondants et possédant des points d'ébullition, en

Tableau VI_ Hydrocarbures β-tétrahydronaphtaléniques à chaîne latérale saturée

HYDROCARBURES	R^{dt}	P E	Indice	Densité	Dos. d. liais
[β-tétralyl] – 2 propane	80%	E_{12} = 120-3° (46) E_7 = 127° (84) E_{12} = 124-7°	n_{20} = 1,5246 (46) $n_{27,5}$ = 1,5300 n_{19} = 1,5310	$d_{27,5}$ = 0,9489	0,1
[β-tétralyl] – 2 butane	75%	E_{759} = 268-70° (85) $E_{1,5}$ = 108-112°	n_{20} = 1,5255 (85) $n_{21,5}$ = 1 5265	d_{20} = 0,9356 (85) $d_{21,5}$ = 0,9509	0,1
méthyl-3 [β-tétralyl] – 2 butane	80%	$E_{0,5}$ = 105-110°	$n_{21,5}$ = 1,5272	$d_{21,5}$ = 0,9555	0,1
[β tétralyl] – 3 pentane	85%	E = 282° (47) $E_{0,5}$ = 100-103°	n_{20} = 15221 (47) n_{21} = 1,5220	d_{20} = 0,9285 (47) d_{21} = 0,9304	0,0
méthyl-4 [β-tétralyl] – 2 pentane	80%	E_3 = 128-130°	n_{21} = 1,5258	d_{21} = 0,9553	0,3
phényl-1 [β-tétralyl] -1 éthane	80%	E_5 = 170-172°	n_{21} = 1,5792	d_{21} = 1,0260	0,0
phényl-1 [β-tétralyl] -1 propane	60%	$E_{0,5}$ = 160-162°	n_{21} = 1,5762	d_{21} = 1,0220	0,0
phényl-1 [β-tétralyl] -2 propane	60%	E_6 = 190-192°	n_{23} = 1,5670	d_{23} = 1,0053	0,0
méthyl-2 phényl-1 [β-tétralyl] -1 propane	70%	$E_{0,5}$ = 152-156°	n_{23} = 1,5725	d_{23} = 1,0172	0,0
phényl-1 [β-tétralyl] -1 pentane	65%	E_1 = 169-172°	n_{23} = 1,5695	d_{23} = 1,0133	0,0
méthyl-4 phényl-1 [β-tétralyl] -1 pentane	80%	$E_{1,5}$ = 170-173°	n_{23} = 1,5643	d_{23} = 1,0037	0,0

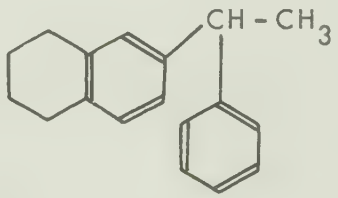
général, assez nettement inférieurs à ceux de ces hydrocarbures non saturés.

A notre connaissance, le [β-tétralyl]-2 propane, le [β-tétralyl]-2 butane et le [β-tétralyl]-3 pentane sont les seuls produits décrits parmi ceux que nous avons préparés. La comparaison des constantes physiques que nous avons mesurées sur ces trois composés avec celles données par la littérature est assez satisfaisante (voir tableau VI).

La mesure des réfractions moléculaires montre que les hydrocarbures à chaîna latérale saturée obtenus ont une exaltation assez faible, inférieure à celle des hydrocarbures éthyléniques correspondants. Le [β-tétralyl]-3 pentane fait exception : nous avons observé, en effet, pour ce composé, une très grande exaltation (2,76) qui s'accorde à celle observée par WIBAUT et PAULIS (3,00) (47).

Dans le cas du [β-tétralyl]-2 propane, on peut remarquer que la comparaison du point d'ébullition que nous avons déterminé avec ceux de la littérature est difficile à apprécier étant donné les valeurs divergentes données par les différents auteurs (voir Tableau VI).

Il est bon de mettre l'accent sur la différence qui existe entre le point d'ébullition que nous indiquons pour le phényl-1 [β-tétralyl]-1 éthane, E_{18} = 205-208°, et celui indiqué par V. BRAUN et KIRSCHBAUM (90), E_{18} = 216-218°.



Nous avons déjà signalé que ces auteurs n'avaient pas précisé si leur produit provenait d'une substitution en 5 ou en 6 sur la tétraline.

L'hydrogénation catalytique des hydrocarbures éthyléniques de la série de la tétraline a donc permis d'isoler les termes saturés correspondants ; la comparaison avec les composés décrits apporte une preuve à leur identification et, par suite, aide à prouver la structure des hydrocarbures éthyléniques de départ.

IV - ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE

Les essais d'obtention de composés cristallisés de nos hydrocarbures éthyléniques par l'action du brome ou de l'acide picrique ayant été vains, nous avons pensé au chlorure de nitrosyle qui donne souvent des produits d'addition caractéristiques avec les composés non saturés.

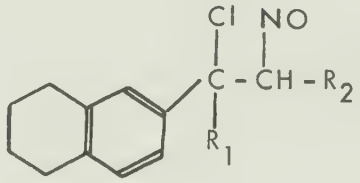
Les nitrosochlorures de nombreux hydrocarbures éthyléniques sont connus depuis longtemps (94, 95, 96). L'examen systématique a été fait en série benzénique par M. R.PERROT (97) qui a mis en évidence non seulement la formation de composés d'addition, mais surtout l'importance des réactions secondaires d'oxydation, de chloruration et de nitration.

En opérant à une température aussi basse que le permet le déclenchement de la réaction (0 à -50° en général), les réactions secondaires sont réduites et on peut obtenir les nitrosochlorures cristallisés.

L'étude de l'action du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures éthyléniques dérivés de la tétraline, réalisée avec la collaboration d'un jeune chercheur du laboratoire, C. PEGEOT qui préparait un diplôme d'études supérieures, n'a permis d'obtenir que trois composés provenant de l'addition de NOCL aux trois hydrocarbures suivants : [β-tétralyl]-3 pentène-2, méthyl-4 [β-tétralyl]-2 pentène-2 et phényl-1 [β-tétralyl]-2 propène-1.

Ces réactions, faites à -40°, ont fourni les nitrosochlorures avec des rendements respectifs de 30, 10 et 60%.

La règle généralement admise, selon laquelle lors de l'addition du chlorure de nitrosyle sur les doubles liaisons éthyléniques l'atome de chlore se fixe sur l'atome de carbone le moins hydrogéné, c'est-à-dire appauvri en électrons, et le groupement NO sur l'atome de carbone le plus hydrogéné, nous a incités à attribuer à ces nitrosochlorures la formule suivante :



ou la structure oxime isomère.

Ces composés sont des solides incolores cristallisés, fondant nettement mais avec décomposition. Ils sont peu stables et se détériorent assez rapidement à la lumière et à l'air ambiant ; maintenu sous vide et à l'obscurité cette détérioration est plus lente.

L'action de la pipéridine n'a pas permis d'isoler les nitrolamines correspondantes ; nous n'avons recueilli que des masses noires qui n'ont pu être cristallisées.

Les essais de préparation de nitrosochlorures sur les autres hydrocarbures ont échoué. Lorsqu'on distille le chlorure de nitrosyle dans la solution chloroformique refroidie de ces hydrocarbures, il apparaît le plus souvent une coloration rouge et quelquefois une coloration verte. Il ne se forme aucun précipité et l'évaporation du solvant laisse des résidus visqueux.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par MM. PERROT et ANSART (28) qui n'ont pu isoler les nitrosochlorures des hydrocarbures éthyléniques dérivés de l'acénaphtène et qui n'ont isolé certains nitrosochlorures d'hydrocarbures naphtaléniques qu'avec des rendements assez faibles.

Comme eux, nous pensons que l'alourdissement des restes portés par les atomes de carbone de la double liaison constitue un obstacle à la formation des nitrosochlorures et que la dissymétrie de la molécule accroît la sensibilité à l'oxydation.

V - DESHYDROGENATION

Nous avons mis à profit l'aptitude à la déshydrogénation que possède le noyau tétrahydronaphtalénique pour tenter d'obtenir les termes analogues à nos hydrocarbures dans la série du naphtalène.

La déshydrogénation est une opération courante en chimie organique et particulièrement dans la série de la tétraline. Sans mentionner les nombreuses méthodes préconisées qui font appel à des agents déshydrogénants très divers (83) nous croyons utile de donner quelques exemples illustrant cette propriété de la tétraline et de ses dérivés :

Rappelons tout d'abord que, sous l'action de la chaleur seule, une molécule de tétraline se déshydrogène au profit d'une autre et qu'on aboutit à un mélange de naphtalène et de décaline (93).

A la température du bain marie le brome se substitue partiellement aux atomes d'hydrogène pour aboutir finalement aux bromonaphtalènes, ce qui fait de cette réaction une excellente méthode de préparation du bromure d'hydrogène (98).

ARNOLD et COLLINS (99), par simple chauffage à reflux d'un mélange d'hydrocarbure et de chloranile, obtiennent quantitativement le naphtalène.

L'oxyde de plomb déshydrogène complètement à 750° les vapeurs d'éthyltétraline en éthylnaphtalène (100).

LINSTEAD et ses collaborateurs (101) ont montré qu'à la température d'ébullition de la tétraline, en présence de palladium ou de platine, la déshydrogénation est complète.

Cependant, les agents les plus employés, pour la déshydrogénation complète des dérivés du naphtalène à tous les degrés d'hydrogénation, sont le sélénium et le soufre. Nous avons déjà signalé les travaux de BARBOT (34) sur la transformation de cétones et d'hydrocarbures saturés en leurs termes analogues en série naphtalénique par chauffage à 220° en présence de soufre. De nombreux autres chercheurs ont utilisé cette méthode (102, 103) ; SMITH et LO, en particulier, ont déshydrogéné ainsi toute une série de dialkyl-6-7 tétralines en dialkyl-2-3 naphtalènes (46).

Action sur les chaînes latérales

Les chaînes latérales des composés soumis à la déshydrogénation peuvent être modifiées. Le changement de structure est particulièrement sensible lorsque l'agent déshydrogénant employé est le palladium.

Ainsi LINSTEAD et ses collaborateurs (101) ont mis en évidence, dans une étude sur les dialkyltétralines, la migration des groupements latéraux et même l'élimination d'un de ces groupements : la diméthyl-1-1 tétraline donne par déshydrogénation le méthyl-1 naphtalène et le diméthyl-1-2 naphtalène.

Plus récemment les travaux de NEWMAN (104) et en particulier ceux de NEWMAN et ZAHM (39), sur toute une série de composés dérivés de la tétraline

substituée en 6, montrent combien les chaînes latérales sont sensibles à la déshydrogénation catalytique en présence de palladium sur du charbon actif. Ces chercheurs se sont attachés à montrer l'action réductrice de l'hydrogène libéré par le noyau sur les groupements de la chaîne latérale.

Si un groupement carboxyméthyle n'est pas affecté, les fonctions cétones et alcools, par contre, sont réduites et conduisent aux hydrocarbures : la méthyl [β-tétralyl] cétone, dans ces conditions, se transforme en β-éthylnaphtalène.

Lorsque la chaîne latérale possède une double liaison éthylénique, celle-ci est saturée par l'hydrogène dégagé : les auteurs, ayant déshydrogéné l'ester de l'acide [β-tétralyl] acrylique, ont obtenu l'ester de l'acide [β-naphtyl] propionique avec un dégagement d'une mole d'hydrogène pour une mole de ce dernier acide.

Il n'en est pas tout à fait de même dans les déshydrogénations en présence de soufre ; l'emploi de cet agent réduit considérablement l'importance de ces réactions secondaires. On ne remarque ni migration, ni élimination de chaînes latérales.

BARBOT (34), par exemple, n'a jamais observé la formation de composés provenant de la réduction de la fonction cétone au cours de ces travaux, comme c'est le cas avec le palladium. Mais HORNING (105) a montré, dans une étude sur la déshydrogénation par le soufre de cyclohexènones substituées, qu'il pouvait se produire une réduction des cétones en alcools.

Il semble que l'emploi du soufre n'empêche par les chaînes latérales éthyléniques d'être touchées.

En effet, BROWN et IOFFE (106) ont mis en évidence la saturation de la double liaison latérale au cours de la déshydrogénation du cyclohexyl-2 butène à l'aide de cet agent.

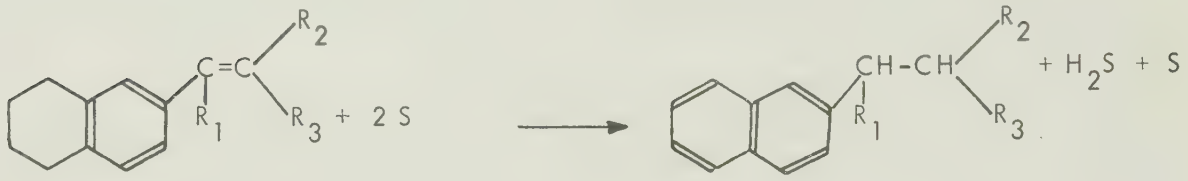
Nous avons utilisé, pour déshydrogéner nos hydrocarbures éthyléniques, la méthode au soufre dont l'emploi est courant dans la série de la tétraline où elle a donné entière satisfaction (34).

Nous venons de voir d'ailleurs, que les chaînes latérales sont moins sensibles à ce procédé qu'à la déshydrogénation en présence de catalyseurs tels que le palladium (39, 104). Cette méthode, cependant, présente un inconvénient : on ne peut éviter la formation d'impuretés sulfurées qui communiquent aux produits déshydrogénés une odeur désagréable difficile à éliminer.

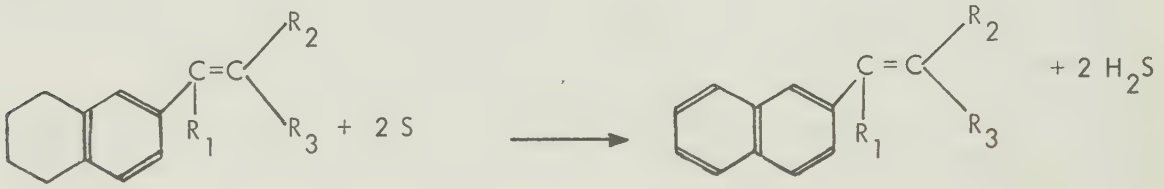
Les hydrocarbures éthyléniques, chauffés à 220° en présence de soufre, n'ont pas conduit aux termes analogues en série naphtalénique, mais dans la majorité des cas aux dérivés à chaîne latérale saturée. Ce résultat s'accorde d'ailleurs aux conclusions de BROWN et IOFFE (106).

La quantité d'hydrogène sulfuré dégagée au cours des réactions a toujours été inférieure à la quantité attendue si le composé naphtalénique formé était éthylénique (2 moles de H_2S pour une mole de substance), mais a souvent été voisine de la quantité calculée pour la formation du dérivé naphtalénique à chaîne saturée (1 mole de H_2S pour une mole de substance).

Il apparaît donc que la réaction prépondérante a été la suivante :



au dépens de :



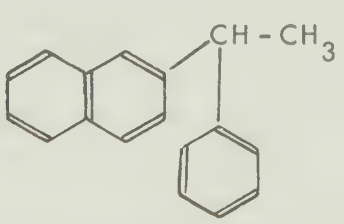
Les rendements ont été, en général, assez faibles : 30 à 60%.

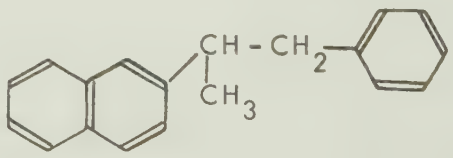
Dans quelques cas, nous avons obtenu un mélange d'hydrocarbures naphtaléniques saturé et éthylénique que nous n'avons pu séparer. De tels mélanges ont été hydrogénés sous pression, dans les mêmes conditions que celles évoquées précédemment pour l'hydrogénation de nos hydrocarbures éthyléniques, et nous avons pu recueillir les termes saturés.

Nous avons vérifié le caractère saturé des produits obtenus par les dosages des doubles liaisons qui ont donné des valeurs nulles ou presque (voir tableau VII).

Propriétés des hydrocarbures naphtaléniques obtenus

A l'exception du phényl-1 [β-naphtyl]-1 éthane et du phényl-1 [β-naphtyl]-2 propane qui sont des solides incolores à bas point de fusion,





ces hydrocarbures sont des liquides incolores pour la plupart, mais certains ont conservé une teinte jaunâtre sans doute due à la présence d'impuretés sulfurées. Ces impuretés d'ailleurs leur communiquent une odeur désagréable qui ne s'atténue que lentement après plusieurs distillations.

Ces liquides sont moins visqueux que les hydrocarbures éthyléniques de départ. Leurs points d'ébullition sont assez voisins de ceux des composés saturés analogues dans la série de la tétraline cités précédemment.

Tableau VII_Hydrocarbures β-naphtaléniques à chaîne latérale saturée

HYDROCARBURES	R dt	Indice	Densité ou . P.F.	. P.E.	Dos d. liais
[β-naphtyl]-2 propane	45%	n_{20}^{D}=1,5778 (77) n_{21} = 1,5810	d_4^{20}=0,9795 (77) d_{21} = 0,9735	$E_{0,2}$=99-100° (77) E_5 = 109-111°	0,0
[β-naphtyl]-2 butane	32%	n_D^{20}=1,5814 (77) $n_{20,5}$=1,5600	$d_{20,5}$=0,9698	$E_{14,5}$=138-9° (19) $E_{14,5}$=136-9°	0,0
méthyl-3 [β-naphtyl]-2 butane	43%	$n_{18,5}$=1,5712	$d_{18,5}$=0,9934	E_1 = 119-123°	0,0
[β-naphtyl]-3 pentane	30%	n_{21} = 1,5510	d_{21}=0,9572	E_4 = 113-5°	0,0
méthyl-4 [β-naphtyl]-2 pentane	40%	n_D^{24}=1,5610 (107) $n_{20,5}$ = 1,5615	$d_{20,5}$=0,9818	$E_{0,7}$=119-21° (107) $E_{0,5}$=117-8°	0,0
phényl-1 [β-naphtyl]-1 éthane	50%	Solide	F=37-38° (79) F=37-38,5°	E_{15} = 210-2°	0,0
phényl-1 [β-naphtyl]-1 propane	57%	n_{21} = 1,6267	d_{21}=1,0539	E_1 = 174-6°	0,0
phényl-1 [β-naphtyl]-2 propane	43%	Solide	F = 41-43°	E_1 = 174-6°	0,0
méthyl-2phényl-1 [β-naphtyl]-1propane	35%	$n_{27,5}$ = 1,5682		E_1 = 160-3°	0,0
phényl-1 [β-naphtyl]-1 pentane	38%			E_1 = 174-8°	0,1
méthyl-4phényl-1 [β-naphtyl]-1 pentane	53%	$n_{27,5}$ = 1,6128	$d_{27,5}$=1,0575	E_1=183-5°	0,07

L'examen des réfractions moléculaires observées et calculées pour plusieurs de ces composés montrent qu'ils présentent une exaltation plus importante que les hydrocarbures dérivés de la tétraline; ceci est sans doute dû à la présence de trois doubles liaisons conjuguées supplémentaires dans le noyau.

La comparaison des constantes physiques que nous avons mesurées avec celles indiquées par la littérature pour les quelques composés décrits est assez satisfaisante. Bien qu'elle ne porte pas sur la totalité des produits préparés, cette comparaison constitue une preuve acceptable de l'identité de ces hydrocarbures naphtaléniques.

Les données relatives à ces composés que nous avons mesurées sont rassemblées dans le tableau VII.

L'action de l'acide picrique a permis d'isoler trois composés d'addition ; les autres essais sont restés sans résultat. Deux de ces combinaisons picriques sont connues et les points de fusion que nous avons mesurés sont pratiquement identiques à ceux indiqués par les auteurs.

En conclusion, nous pouvons constater que l'emploi du soufre n'empêche pas la saturation des chaînes latérales. Nous avons obtenu, non pas les termes éthyléniques de la série du naphtalène, mais les dérivés à chaîne latérale saturée. Cette opération constitue néanmoins, comme l'ont déjà montré de nombreux auteurs, une bonne méthode d'obtention des composés β-naphtaléniques, souvent difficilement accessibles à partir du naphtalène.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

PREPARATIONS DES CETONES β-TETRAHYDRONAPHTALENIQUES

I - METHYL [β-TETRALYL] CETONE

Nous avons utilisé le mode opératoire préconisé par BARBOT (34) et par SCHARWIN (35).

Dans un ballon de pyrex d'un litre à trois tubulures, muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant relié, par l'intermédiaire d'un tube à chlorure de calcium, à un absorbeur (flacon contenant de l'eau où se dissout H Cl dégagé), on met 100 g de chlorure d'aluminium en suspension dans 200 cm^3 de sulfure de carbone. En agitant on ajoute ensuite goutte à goutte, par l'ampoule à brome, 80 g de tétraline et 52 g de chlorure d'acétyle dissous dans 100 cm^3 de CS_2. L'addition dure une heure à une heure et demie ; puis le mélange réactionnel est chauffé pendant 3 heures à la température de reflux de CS_2. A ce moment la réaction est terminée, le dégagement de gaz chlorhydrique ayant cessé. Le sulfure de carbone est distillé et le résidu est versé sur de la glace additionnée de HCl afin de détruire le chlorure d'aluminium. Cette hydrolyse, très exothermique, provoque un abondant dégagement de HCl. La substance organique est ensuite extraite à l'éther ; la solution éthérée est filtrée, lavée à l'eau et au carbonate puis séchée sur du chlorure de calcium. Après avoir chassé le solvant, on distille sous pression réduite et on recueille, après une légère tête, 96,5 g de liquide jaune clair, $E_1 = 124°$ et $E_{10} = 152°$; litt. $E_{12} = 152°$ (34). Rendement : 92%.

Semicarbazone : cristaux incolores (alcool), F = 237-240° ;
litt. 257-258° (34) et 234-235° (36).

II - ETHYL [β-TETRALYL] CETONE

A l'aide du même dispositif expérimental, nous avons additionné, en une heure et demie, 80 g de tétraline et 60 g de chlorure de propionyle dissous dans 100 cm^3 de sulfure de carbone à 100 g de chlorure d'aluminium en suspension dans 200 cm^3 du même solvant, en maintenant une agitation efficace. Après avoir chauffé trois heures à reflux, on distille le sulfure de carbone. Le produit brut est coulé sur de la glace additionnée de HCl puis extrait à l'éther. La solution organique obtenue est filtrée, lavée à l'eau et au carbonate de sodium puis séchée sur $CaCl_2$. On chasse le solvant et on distille la cétone sous pression réduite : $E_{17} = 172°$; $E_1 = 136°$; litt. $E_{17} = 169°$ (34). Rendement : 100 g soit 88%.
Indice de réfraction : (appareil d'ABBE) $n_{21} = 1,5525$.
litt. $n_{23} = 1,550$ (34).

Semicarbazone : solide incolore (alcool) F = 212-214° ;
litt. F = 224-225° (34).

III - PHENYL [β-TETRALYL] CETONE

On ajoute lentement 80 g de tétraline et 90 g de chlorure de benzoyle dilués dans 100 cm^3 de sulfure de carbone à 100 g de $AlCl_3$ placés dans le ballon au sein de 200 cm^3 de solvant. Après l'addition qui est faite à la température ordinaire en 90 minutes, on chauffe à reflux pendant trois heures. L'agitation doit être aussi énergique que possible, car le mélange réactionnel, très épais, tend à bloquer l'agitateur. Une fois la réaction terminée et le solvant distillé, on verse le contenu du ballon sur un mélange de glace et de HCl. Cette manipulation est difficile car la masse issue de la réaction est pâteuse et collante. La substance organique est extraite à l'éther, la solution obtenue est filtrée, lavée à l'eau et au carbonate et enfin séchée sur $CaCl_2$. On chasse l'éther puis on distille sous pression réduite. On obtient ainsi 125 g de cétone. Rendement 87%.

C'est un liquide jaune très visqueux et très réfringent, $E_4 = 195°$, $E_2 = 187°$ (litt. (35) donne : $E_{22} = 222°$).
Indice de réfraction : $n_{20} = 1,6120$.

Masse moléculaire (par cryoscopie)

Subst. 0,1533 g, benzène 9,9405 g ; $\Delta t = 0°33$ soit M = 239
Valeur calculée pour $C_{17}H_{16}O$: 236

Dans d'autres préparations, la cétone se prend en masse dès la fin de la distillation et, cristallisée dans le ligroïne, donne des cristaux incolores, F = 40-41° ; BADDELEY et GORDON indiquent F = 40-41° (37).

IV - PARA-NITROPHENYL [β-TETRALYL] CETONE

En opérant comme pour les préparations des cétones précédentes, on ajoute, en une heure, 40 g de tétraline et 90 g de chlorure de para-nitrobenzoyle en suspension dans 150 cm^3 de sulfure de carbone à 60 g de chlorure d'aluminium placés dans le ballon à réaction avec 200 cm^3 de solvant. Un chauffage à la température d'ébullition de CS_2 est ensuite maintenu durant trois heures sous bonne agitation. Après avoir chassé le solvant, on verse le résidu sur de la glace additionnée de HCl ; comme pour la phényl [β-tétralyl] cétone, ce transvasement est rendu difficile par la consistance épaisse et collante de la masse réactionnelle. L'extraction à l'éther ne permet pas de rassembler toute la substance organique dans la solution éthérée ; malgré l'emploi d'une grande quantité de solvant

(1,5 litre) il reste une quantité appréciable de produit jaune foncé insoluble.

La solution éthérée, lavée à l'eau et au carbonate, est mise à sécher sur du chlorure de calcium. Après distillation du solvant il reste une substance solide brune foncée qui, cristallisée dans l'alcool, donne des cristaux jaune foncé, F = 91 - 97° . Deux autres cristallisations permettent d'obtenir 14,5 g de produit jaune ocre F = 96,5 - 98°.

La substance non dissoute dans l'éther fournit après deux cristallisations, 19,5 g de solide jaune, F = 96-98°. Rendement = 34 g soit : 40%.

Dans un autre essai, étant donné la faible solubilité de cette cétone dans les solvants usuels, nous évitons l'extraction à l'éther. Après le traitement à la glace, on filtre la substance solide et la lave abondamment à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau, puis avec une solution de soude afin d'éliminer l'acide para-nitrobenzoïque dû au chlorure de para-nitrobenzoyle en excès et enfin à l'eau. Le produit restant sur le filtre, cristallisé deux fois dans l'alcool, donne la cétone jaune attendue, F = 96-98°. Rendement : 50 g soit 60%.

Dans un essai, pour purifier au mieux ce produit, on distille un échantillon sous pression réduite. On recueille un peu de substance, E_1 = 230-240° qui, cristallisée dans l'alcool, donne des cristaux jaunes, F = 96,5 - 98°. La distillation d'une grande quantité de produit brut, par contre, provoque une décomposition explosive et il ne reste qu'un goudron noir.

Propriétés physiques

Solide jaune ocre sans odeur, très peu soluble à froid dans les solvants usuels. F = 96,5-98°.

Microanalyse

Trouvé	:	C 72,47%	H 5,41%	N 5,04%
Calculé pour $C_{17}H_{15}NO_3$	:	72,59%	5,34%	4,98%

Dosage d'azote (Friedrich - Kjeldahl)
Subst. 0,0872 g ; H_2SO_4 (0,1 N) : 3,07 cm^3 soit 4,94%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

1) Subst. 0,0354 g, benzène 8,2193 g ; Δt = 0°08 soit M = 275,6
2) Subst. 0,0637 g, benzène 8,2193 g ; Δt = 0°14 soit M = 283
Valeur calculée pour $C_{17}H_{15}NO_3$: 281

Oxime

Cristaux jaunes (alcool) F = 167°5-169°5.
Dosage d'azote (Friedrich-Kjeldahl)
Subst. 0,0414 g, H_2SO_4 (0,1N) : 2,77 cm^3 soit 9,36%
Calculé pour $C_{17}H_{16}N_2O_3$: 9,45%

CHAPITRE DEUXIEME

PREPARATIONS ET PROPRIETES DES HYDROCARBURES A CHAINE ETHYLENIQUE ALIPHATIQUE

Il nous a paru utile de grouper à chaque fois, le composé éthylénique, le dérivé saturé et l'hydrocarbure correspondant en série naphtalénique afin de montrer la succession des opérations faites sur chaque hydrocarbure éthylénique.

I - [β-TETRALYL]-2 PROPENE-1

(isopropényl-6 tétraline)

Préparation

L'appareillage consiste en un ballon de 500 cm^3 à 3 tubulures, muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant portant à son extrémité un tube à chlorure de calcium. L'iodure de méthylmagnésium est préparé par introduction lente, sous agitation, de 35 g d'iodure de méthyle (0,25 mole), dilués avec de l'éther anhydre, dans le ballon contenant 6 g de magnésium (0,25 at-g) au sein d'éther anhydre et activé au moyen d'une petite quantité d'iode. Après 30 minutes d'addition et une heure de chauffage au bain marie, la méthyl [β-tétralyl] cétone, 43 g (0,25 mole), dissoute dans 60 cm^3 d'éther est ajoutée goutte à goutte en une demi-heure à la température ordinaire ; on chauffe ensuite pendant une heure à reflux pour parfaire la réaction. On verse le contenu du ballon sur de la glace additionnée de chlorure d'ammonium, on filtre, on décante la couche éthérée et on extrait trois fois la solution aqueuse à l'éther.

La solution éthérée, lavée à l'eau, est mise à sécher sur du sulfate de sodium. Après distillation du solvant le produit est distillé sous pression réduite. La distillation est précédée des signes caractéristiques d'une déshydratation : présence de gouttelettes d'eau dans la tubulure latérale du ballon à distiller et variation de la pression qui passe de 5 mm à 8 mm. Le liquide obtenu cependant passe à une température constante et on recueille 38 g d'hydrocarbure éthylénique.
Rendement : 90 %.

Propriétés physiques

Liquide incolore, assez mobile, sans odeur caractéristique $E_8 = 131-132°$; $E_3 = 125°$.

Indice de réfraction : $n_{19} = 1,5610$; Densité : $d_{19} = 0,9810$.

Réfraction moléculaire : observée 56,766, calculée 55,966 -
Coloration dans l'acide sulfurique concentré : orangée.

Microanalyse

Trouvé	:	C 90,48%	H 9,47%
Calculé pour $C_{13}H_{16}$	:	90,69%	9,31%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

1) Subst. 0,1095 g, benzène 8,7683 g ; $\Delta t = 0°38$ soit M = 168
2) Subst. 0,121 g, benzène 8,7683 g ; $\Delta t = 0°41$ soit M = 172
Valeur calculée pour $C_{13}H_{16}$: 172

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation)

1) Subst. 0,0773 g, hydrogène 10,03 cm^3 soit 0,99 double liaison.
2) Subst. 0,0974 g, hydrogène 12,93 cm^3 soit 1,01 double liaison.

Essai de formation de la combinaison picrique

0,2 g de carbure et 0,4 g d'acide picrique, dissous séparément dans le volume minimum de méthanol rectifié chaud, sont mélangés. La solution obtenue est mise à refroidir : rien ne précipite, la solution reste jaune. Après concentration, il n'apparaît que quelques cristaux d'acide picrique.

Action du brome

On dissout 1,5 g de [β-tétralyl]-2 propène-1 dans 10 cm3 de tétrachlorure de carbone sec et on ajoute goutte à goutte, à froid, une solution de 1,4 g de brome dans 10 cm^3 de tétrachlorure de carbone sec. On laisse la solution s'évaporer à l'air. Le résidu visqueux est repris à l'éther et la solution est séchée puis évaporée. Le produit brun, très visqueux résultant de l'évaporation n'a pu être cristallisé.

Action du chlorure de nitrosyle

Dans une solution chloroformique de 2,93 g d'hydrocarbure éthylénique, refroidie à - 50°, on distille 1,250 g de chlorure de nitrosyle. La solution devient rouge ; il ne se forme pas de précipité malgré un réchauffement très lent à 0°. L'évaporation de la solution laisse apparaître une huile brune très épaisse de laquelle il n'a pas été possible d'isoler un produit pur.

[β-TETRALYL]-2 PROPANE

(isopropyl-6 tétraline)

Hydrogénation à la pression et à la température ordinaires

5 g d'hydrocarbure éthylénique et 5 g de nickel de Raney fraîchement préparé sont introduits avec 70 cm^3 d'alcool méthylique dans une fiole à vide de 500 cm^3 sur laquelle sont branchés une arrivée d'hydrogène et un robinet permettant l'évacuation des gaz en fin d'opération.

Après avoir chassé l'air du récipient et purgé deux fois avec de l'hydrogène, on agite la suspension en présence d'hydrogène à la pression ordinaire. L'absorption très rapide au départ atteint 290 cm^3 en dix minutes ; la vitesse d'absorption diminue ensuite très rapidement. Au bout de deux heures, le volume absorbé est seulement de 307 cm^3 et il augmente ensuite lentement et régulièrement pour atteindre 368 cm^3 après 15 heures d'agitation (volume calculé : 706 cm^3 en tenant compte de l'absorption due au catalyseur et au solvant).

La solution est filtrée et le méthanol est chassé par distillation. Le résidu est repris à l'éther et la solution obtenue est séchée sur du sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, la distillation sous pression réduite donne 3,5 g de liquide incolore bouillant à 128-150° sous 15 mm, mélange d'hydrocarbures saturé et éthylénique.

Le dosage des doubles liaisons,par semi-microhydrogénation, indique 0,5 double liaison par molécule.

Hydrogénation sous pression

Dans une bombe à hydrogénation d'un volume de 180 cm^3 on introduit 5 g d'hydrocarbure et 8 g de nickel de Raney à l'aide de 80 cm^3 de méthanol. Après avoir fait le vide dans l'appareillage et purgé deux fois à l'hydrogène, on injecte ce gaz jusqu'à ce que la pression atteigne 50 kg à l'intérieur de la bombe. Celle-ci est agitée une heure à température ordinaire puis trois heures à 60-70°. La pression finale après refroidissement est de 46 kg. La solution est filtrée et l'alcool est distillé. On reprend le résidu à l'éther et on sèche la solution sur du sulfate de sodium. La distillation sous pression réduite donne 4 g d'isopropyl-6 tétraline - Rendement : 80%.

Propriétés physiques

Liquide incolore, très fluide, E_{12} = 124-127° ;

litt. E_{12} = 124-126° (34), E_{12} = 120-123° (46).

Indice de réfraction : n_{19} = 1,5310 ; $n_{27,5}$ = 1,5300 ;

litt. n_{20} = 1,5246 (46).

Densité : $d_{27,5}$ = 0,9489.

Réfraction moléculaire : observée 56,64, calculée 56,43.

Microanalyse

Trouvé	:	C 89,26%	H 10,33%
Calculé pour $C_{13}H_{18}$	:	89,65%	10,34%

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation).

Subst. 0,0338 g, hydrogène 0,5 cm^3 soit 0,1 double liaison.

Essai de formation de la combinaison picrique

On obtient une solution jaune de laquelle rien ne précipite ; après concentration il apparaît des cristaux d'acide picrique inchangé.

[β-NAPHTYL] 2 PROPANE

(isopropyl-2 naphtalène)

Déshydrogénation

Dans une jaquette thermostatique munie d'un tube à dégagement relié à un absorbeur contenant une solution de soude, on met 10 g d'hydrocarbure éthylénique (0,06 mole) et 3,7 g de

de soufre en fleur (0,12 at-g). Le chauffage à 220° est assuré par de l'ortho-nitrotoluène maintenu à l'ébullition dans la double enveloppe de la jaquette. Au bout de trois heures le dégagement gazeux cesse : la réaction est terminée. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé une heure avec une solution de soude à 20% afin d'éliminer le plus possible les odeurs dues aux produits sulfurés formés au cours de la réaction. On entraîne à la vapeur la substance organique qui est ensuite reprise à l'éther ; la solution obtenue est séchée sur du sulfate de sodium. Par distillation sous pression réduite on recueille 4,5 g de [β-naphtyl]-2 propane. Rendement : 45%.

Propriétés physiques

Huile jaune clair qui a conservé une légère odeur due aux impuretés sulfurées.

E_5 = 109-111° Litt. (77) : $E_{0,2}$ = 99-100°

Indice de réfraction : n_{21} = 1,5810 n_D^{20} = 1,5778

Densité : d_{21} = 0,9735 d_4^{20} = 0,9795

Réfraction moléculaire : observée 58,19 , calculée 55,50.

L'hydrocarbure éthylénique correspondant, le [β-naphtyl]-2 propène-1, est un solide : F = 46-47° ; E_7 = 138-140° (15,75).

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation).

Subst. 0,0485 g, hydrogène 0,16 cm^3 soit 0,02 double liaison.

Remarque

Nous avons déjà signalé que, pour une mole de substance traitée, la quantité de H_2S, dégagée au cours de la déshydrogénation, est de deux moles si l'hydrocarbure naphtalénique formé est éthylénique et n'est que d'une mole si l'hydrocarbure naphtalénique formé est saturé. Sachant cela, il est possible, en pesant l'absorbeur (où est capté H_2S) avant et après l'opération, et, également, en dosant les sulfures de la solution de soude de cet absorbeur, d'avoir une indication sur le degré de saturation ou de non saturation du produit obtenu.

Ainsi, dans le cas présent, le caractère saturé du [β-naphtyl]-2 propane est confirmé par la pesée de l'absorbeur qui indique 1,80 g de soufre dégagé sous forme de H_2S, alors que la quantité calculée est de 1,85 g pour la formation du composé saturé et est de 3,70 g pour la formation du composé éthylénique.

Combinaison picrique

Le mélange de deux solutions méthyliques chaudes et saturées l'une d'acide picrique et l'autre d'hydrocarbure, donne une coloration orangée. Il se forme, au refroidissement, un précipité qui, après une cristallisation dans l'alcool, est formé de cristaux orangés, F = 94°5-95°5 ; litt. F = 93-95° (108).

II - [β-TETRALYL]-2 BUTENE-2

(sec-buténYl-6 tétraline)

Préparation

Le bromure d'éthylmagnésium est préparé à partir de 27 g de bromure d'éthyle (0,25 mole) et 6 g de magnésium (0,25 at-g) en présence d'un cristal d'iode et au sein de 150 cm^3 d'éther anhydre. La méthyl [β-tétralyl] cétone, (41 g soit 0,25 mole) dissoute dans 60 cm^3 d'éther est additionnée lentement sous agitation en une demi-heure. Après une heure de chauffage au bain-marie

le contenu du ballon est versé sur de la glace additionnée de chlorure d'ammonium. Après filtration, décantation de la couche éthérée et extraction de la solution aqueuse à l'éther, la solution organique est mise à sécher sur du sulfate de sodium. On chasse ensuite le solvant par distillation ; le liquide restant, abandonné au froid, ne se prend pas en masse.

Le carbinol brut obtenu est chauffé trois heures à 150° avec 2 g de bisulfate de potassium dans un ballon de 100 cm^3 muni d'un réfrigérant à reflux. Après traitement à l'eau, on extrait la substance à l'éther. La solution organique est lavée et séchée ; on chasse le solvant et on distille le liquide restant sous pression réduite. On recueille 36 g d'hydrocarbure éthylénique, soit un rendement de 80% à partir de la cétone.

Propriétés physiques

Huile un peu jaunâtre, assez fluide, qui se colore en rouge brique dans l'acide sulfurique concentré. E_4 = 129-131° ; E_1 = 120-122°.

Indice de réfraction : n_{21} = 1,5590 ; Densité d_{21} = 0,9830.

Réfraction moléculaire : observée 61,095 , calculée 60,584.

Microanalyse

Trouvé	: C	88,97%	H 9,27%
Calculé pour $C_{14}H_{18}$	:	90,32%	9,67%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

1) Subst. 0,0828 g , benzène 7,5096 g ; Δt = 0°31 soit M = 182
2) Subst. 0,1048 g , benzène 7,5096 g ; Δt = 0°40 soit M = 178,6
Valeur calculée pour $C_{14}H_{18}$: 186

Dosage des doubles liaisons (semi-microhydrogénation)

1) Subst. 0,124 g , hydrogène 18,4 cm^3 soit 1,23 double liaison.
2) Subst. 0,0748 g , hydrogène 11,34 cm^3 soit 1,23 double liaison.

[β-TETRALYL]-2 BUTANE

(sec-butyl-6 tétraline)

Dans la bombe à hydrogéner on introduit successivement 6 g d'hydrocarbure éthylénique et 5g de nickel de Raney fraîchement préparé, avec 80 cm^3 de méthanol rectifié. Après avoir chassé l'air et purgé l'appareillage, on introduit l'hydrogène sous une pression de 50 kg. Le mélange est agité une heure à la température ordinaire, puis trois heures à 60°. Après refroidissement, la pression est de 46 kg. La solution méthylique est filtrée et l'alcool est chassé par distillation ; on reprend le résidu à l'éther et on sèche la solution organique qui est ensuite évaporée. On recueille par distillation sous pression réduite 4,5 g de [β-tétralyl]-2 butane. Rendement : 75%.

Propriétés physiques

Cet hydrocarbure est une huile incolore plus fluide que le composé éthylénique de départ, $E_{1,5}$ = 108-112°.

Indice de réfraction : $n_{21,5}$ = 1,5265. Litt (85) : n_{20} = 1,5255.
Densité : $d_{21,5}$ = 0,9509. : d_{20} = 0,9356.
Réfraction moléculaire : observée 60,734, calculée 61,051.

Microanalyse

Trouvé	: C	88,61%	H 10,47%
Calculé pour $C_{14}H_{20}$:		89,36%	10,63%

Dosage des doubles liaisons

Subst. 0,0317 g , hydrogène 0,5 cm^3 soit 0,1 double liaison.

[β-NAPHTYL]-2 BUTANE

(sec-butyl-2 naphtalène)

Déshydrogénation

10 g d'hydrocarbure (0,054 mole) et 3,4 g de soufre (0,10 mole) sont placés dans la jaquette thermostatique déjà utilisée. On chauffe trois heures et demie à 220° à l'aide du nitrotoluène mais la réaction semble terminée bien avant ce laps de temps. Après avoir chauffé la masse brunâtre issue de la réaction avec de la soude à 20%, on entraîne à la vapeur. Le liquide, ainsi isolé, est extrait à l'éther et la solution, après séchage, est évaporée. On recueille, par distillation sous pression réduite, 3 g de liquide jaunâtre bouillant à 102-107° sous 1 mm. Rendement = 32%.

Un dosage des doubles liaisons indique 0,5 : on est donc en présence d'un mélange de [β-naphtyl]-2 butane et de [β-naphtyl]-2 butène-2. Une nouvelle distillation ne permet pas d'obtenir un produit pur.

Hydrogénation sous pression

1,5 g de ce mélange est placé dans la bombe avec 2 g de nickel de Raney et 50 cm^3 de méthanol. Sous une pression d'hydrogène de 50 kg, on agite une heure à la température ordinaire puis trois heures à 60°. On filtre la solution, on chasse l'alcool par distillation et on reprend le résidu avec de l'éther. La solution éthérée, séchée sur du sulfate de sodium, est distillée. On recueille 0,8 g d'hydrocarbure naphtalénique saturé. Rendement : 58%.

Propriétés physiques

Liquide incolore, peu visqueux. $E_{14,5}$ = 136-139° ; litt. $E_{14,5}$ = 138-139° (19).

Indice de réfraction : $n_{20,5}$ = 1,5600 ; litt. n_D^{20} = 1,5814 (77).

Densité : $d_{20,5}$ = 0,9698.

Réfraction moléculaire : observée 61,348 , calculée 60,117.

L'hydrocarbure éthylénique correspondant, le [β-naphtyl]-2 butène-2, est un liquide, $E_{0,15}$ = 108-112° (77), E_{13} = 153-154° (19).

Microanalyse

Trouvé	: C	89,15%	H 10,73%
Calculé pour $C_{14}H_{16}$:		91,30%	8,70%

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation)

La substance ne fixe pas l'hydrogène : 0,0 double liaison.

Essai de formation de la combinaison picrique

En opérant, comme indiqué précédemment, on n'isole que des cristaux d'acide picrique.

Cependant BROWN et HAMMINCK (79) ont obtenu la combinaison picrique de cet hydrocarbure, c'est un solide jaune fondant à 64-68°.

III - METHYL-3 [β-TETRALYL]-2 BUTENE-2

Préparation

On prépare le bromure d'isopropylmagnésium à partir de 30 g de bromure d'isopropyle (0,25 mole) et 6 g de magnésium (0,25 at-g) dans 150 cm^3 d'éther anhydre. 41 g de méthyl [β-tétralyl] cétone (0,25 mole) dissous dans 60 cm^3 d'éther sont ajoutés en une demi-heure. Après le traitement habituel à l'eau et extraction à l'éther on obtient par évaporation un liquide qui ne se prend pas en masse malgré un long séjour au froid. Ce liquide est distillé sous pression réduite : on recueille 32 g d'une huile jaune clair bouillant à 143-149° sous une pression non constante de 8 à 6mm. Rectifiée, elle passe à 120-130° sous 3 mm sans montrer de palier. La déshydratation, enfin, en présence de 2 g de bisulfate de potassium conduit à l'hydrocarbure éthylénique, E_3 = 125-126°.

Dans un essai semblable le carbinol brut est soumis directement à la déshydratation par chauffage avec 2 g de $KHSO_4$ pendant trois heures à 150°. Après le traitement habituel, on recueille par distillation sous pression réduite, 31 g de méthyl-3 [β-tétralyl]-2 butène-2. Rendement : 66%. Il reste dans le ballon à distiller un peu de résine non distillable.

Propriétés physiques

Cet hydrocarbure est une huile jaune assez visqueuse qui donne une coloration brun rouge dans l'acide sulfurique concentré.

E_3 = 125-126° ; $E_{0,5}$ = 102-105°.

Indice de réfraction : n_{21} = 1,5520 ; Densité d_{21} = 0,9785.

Réfraction moléculaire : observée 65,30 ; calculée 65,20.

Microanalyse

Trouvé	:	C 87,81%	H 9,53%
Calculé pour $C_{15}H_{20}$	:	90%	10%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

1) Subst. 0,0639 g , benzène 6,9569 g , Δt = 0°25 soit M = 188
2) Subst. 0,0749 g , benzène 6,9569 g , Δt = 0°295 soit M = 187
Valeur calculée pour $C_{15}H_{20}$: 200

Dosage des doubles liaisons (semi-microhydrogénation)

1) Subst. 0,0884 g , hydrogène 13,3 cm^3 soit 1,34 double liaison.
2) Subst. 0,0879 g , hydrogène 13,6 cm^3 soit 1,38 double liaison.

METHYL-3 [β-TETRALYL]-2 BUTANE

Hydrogénation à la pression et à la température ordinaires

On utilise 3 g d'hydrocarbure éthylénique, 5 g de catalyseur et 50 cm^3 d'alcool méthylique. Après avoir évacué l'air et purgé l'appareil on agite la suspension en présence d'hydrogène à la pression ordinaire. L'absorption très rapide au début (220 cm^3 fixés en 40 minutes) devient

très lente pour atteindre finalement 70% du volume attendu après plusieurs heures d'agitation (276 cm^3 d'hydrogène absorbé ; volume calculé 391 cm^3). Après filtration et distillation de l'alcool, le résidu est repris à l'éther. La distillation de la solution éthérée séchée sur du sulfate de sodium donne 2 g de liquide légèrement jaunâtre distillant sans palier à 100-110° sous 1 mm.

Un dosage des doubles liaisons sur cette substance indique 0,3 , ce qui est en accord avec le volume d'hydrogène absorbé (70%).

Hydrogénation sous pression

Dans la bombe, on place 8 g d'hydrocarbure et 5 g de nickel de Raney, récemment préparé, avec 70 cm^3 de méthanol rectifié. La suspension est agitée une heure à la température ordinaire puis trois heures à 60-70° et est filtrée. La solution est évaporée et le résidu repris à l'éther. La distillation de la solution éthérée, séchée sur du sulfate de sodium, donne 6,3 g de méthyl-3 [β-tétralyl]-2 butane, huile incolore, $E_{0,5}$ = 105-110°. Rendement : 80%.

Indice de réfraction : $n_{21,5} = 1,5272$ Densité : $d_{21,5} = 0,9555$.
Réfraction moléculaire : observée 65,014 calculée 63,469.

Microanalyse

Trouvé	: C	87,77%	H 10,90%
Calculé pour $C_{15}H_{22}$	:	89,10%	10,89%

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation)

Subst. 0,0515 g , hydrogène 0,85 cm^3 soit 0,15 double liaison.

METHYL-3 [β-NAPHTYL]-2 BUTANE

On chauffe à 220°, 10 g d'hydrocarbure éthylénique (0,05 mole) avec 3,2 g de soufre (0,1 at-g) pendant trois heures et demie. Le mélange réactionnel, coloré en brun, est ensuite chauffé pendant une heure avec de la soude à 20%. Par entraînement à la vapeur on sépare le produit formé du soufre résiduel et de la plupart des autres impuretés ; on l'extrait ensuite à l'éther et la solution organique est séchée sur du chlorure de calcium avant d'être évaporée. Le liquide restant, distillé sous pression réduite, fournit 4,2 g d'hydrocarbure naphtalénique. Rendement : 43%.

Un résidu noir assez important reste dans le ballon à distiller.

Le méthyl-3 [β-naphtyl]-2 butane est une huile jaune assez visqueuse à odeur désagréable due aux impuretés sulfurées présentes. E_1 = 119-123°.

Indice de réfraction : $n_{18,5} = 1,5712$; Densité : $d_{18,5} = 0,9934$.
Réfraction moléculaire : observée 65,506 ; calculée 64,738.

Dosage des doubles liaisons (semi-microhydrogénation)

La substance ne fixe pas l'hydrogène : 0,0 double liaison.

IV - [β-TETRALYL]-3 PENTENE-2

On additionne l'éthyl [β-tétralyl] cétone, 45 g soit 0,25 mole, dissoute dans 60 cm^3 d'éther au bromure d'éthylmagnésium préparé à partir de 27 g de bromure d'éthyle (0,25 mole) et 6 g de magnésium (0,25 at-g) au sein de 150 cm^3 d'éther anhydre, en une demi-heure. Après le

traitement habituel la couche éthérée est évaporée.

Essai d'obtention du carbinol

Le liquide restant est distillé sous pression réduite. On recueille 46 g d'une huile jaune pâle bouillant à 137-147° sous 4 mm (WIBAUT et PAULIS indiquent : $E_{0,04} = 140°$ pour le diéthyl [β-tétralyl] carbinol) (47). Un dosage des doubles liaisons ne donne pas de résultat : l'absorption de l'hydrogène est lente et continue.

Dans un autre essai la distillation du carbinol brut conduit à un liquide (fraction de coeur) dont le point d'ébullition est de 141° sous 5 mm puis de 137° sous 3 mm ; la pression ne reste pas constante mais décroît lentement de 9 à 3 mm au cours de la distillation. Ce phénomène semble indiquer que le carbinol se déshydrate en cours de distillation.

La mesure de la réfraction moléculaire ne permet pas de penser que ce liquide est le diéthyl [β-tétralyl] carbinol, les valeurs observées et calculées étant trop proches de celles de l'hydrocarbure éthylénique. L'indice mesuré ($n_{19,4} = 1,5417$) est proche, cependant, de celui indiqué par WIBAUT et PAULIS ($n_{20} = 1,5427$).

Déshydratation avec $KHSO_4$

L'ensemble des fractions du liquide distillé est chauffé à 150° pendant trois heures en présence de 2 g de bisulfate de potassium. On verse ensuite dans l'eau et on extrait la substance organique à l'éther ; la solution obtenue est séchés sur du sulfate de sodium. La distillation sous pression réduite permet de recueillir 38 g de [β-tétralyl]-3 pentène-2. Rendement : 80%.

Propriétés physiques

Liquide assez fluide, incolore, qui jaunit très peu avec le temps. Il se colore en brun rouge dans l'acide sulfurique concentré.

Point d'ébullition : $E_5 = 131°$; $E_{1,5} = 114°-115°$.

Indice de réfraction : $n_{21} = 1,5515$; Densité : $d_{21} = 0,9605$.

Réfraction moléculaire : observée 66,48 ; calculée 65,20.

Microanalyse

Trouvé	: C 89,95%	H 10,16%
Calculé pour $C_{15}H_{20}$	: 90%	10%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

Subst. 0,1099 g , benzène 7,2723 g ; $\Delta t = 0°40$ soit M = 194
Valeur calculée pour $C_{15}H_{20}$: 200

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation)

1) Subst. 0,0573 g , hydrogène 6,58 cm^3 soit 1,02 double liaison.
2) Subst. 0,0492 g , hydrogène 5,84 cm^3 soit 1,05 double liaison.

NITROSOCHLORURE DU [β-TETRALYL]-3 PENTENE-2

On distille 1,45 g de chlorure de nitrosyle dans une solution chloroformique de 3,69 g d'hydrocarbure éthylénique, refroidie à -40°. Il apparaît très rapidement dans le tube à réaction un précipité jaune orangé, qui devient de plus en plus abondant. Le nitrosochlorure est filtré puis lavé à la ligroïne : on recueille 1,6 g de solide incolore. Rendement : 32%.

C'est un produit incolore pulvérulent, fondant à 106-107° avec décomposition. Il jaunit assez rapidement pour devenir finalement brunâtre après deux ou trois jours. Cette évolution est beaucoup plus lente si le produit est placé en tube scellé sous vide et à l'obscurité.

Analyse

Dosage de l'azote (Friedrich-Kjeldahl)

Subst. 0,108 g , H_2SO_4 (0,1 N) : 2,85 cm^3 soit 3,76% N
Calculé pour $C_{15}H_{20}NOCl$: 5,27%

Dosage du chlore

Nous utilisons la méthode à la pipéridine : le nitrosochlorure est chauffé à reflux pendant une heure en présence d'un léger excès de pipéridine. Tout l'élément chlore se retrouve donc dans le chlorhydrate. Nous reprenons par l'eau et nous dosons les chlorures potentiométriquement.

Subst. 0,1388 g ; $AgNO_3$ (0,04 N) : 12,9 cm^3 soit : 13,19% Cl
Calculé pour $C_{15}H_{20}NOCl$: 13,37%

La nitrolpipéridine caractéristique de ce nitrosochlorure n'a pu être isolée.

Le nitrosochlorure présente la réaction de Liebermann (109) caractéristique des composés nitrosés.

[β-TETRALYL]-3 PENTANE

On introduit dans la bombe à hydrogéner : 7 g d'hydrocarbure et 5 g de nickel de Raney à l'aide de 80 m^3 de méthanol. Sous une pression de 50 kg d'hydrogène, on agite une heure à la température ordinaire puis trois heures à 60-70°. Après le traitement habituel on recueille par distillation sous pression réduite 6 g d'hydrocarbure à chaîne latérale saturée, huile incolore, $E_{0,5}$ = 100-103°.

Rendement : 85%.
Indice de réfraction : n_{21} = 1,5220 ; litt. (47) ; n_{20} = 1,5221.
Densité : d_{21} = 0,9304 ; d_{20} = 0,9285.
Réfraction moléculaire : observée 66,237 ; litt. 66,47 (47).
calculée 63,47.

Microanalyse

Trouvé	: C 89,24%	H 10,89%
Calculé pour $C_{15}H_{22}$	: 89,11%	10,89%

Dosage des doubles liaisons (semi-microhydrogénation)

La substance ne fixe plus l'hydrogène : 0,0 double liaison.

[β-NAPHTYL]-3 PENTANE

Déshydrogénation

Traités à 220° pendant trois heures et demie avec 3,2 g de soufre (0,10 at-g), 10 g d'hydrocarbure éthylénique (0,05 mole) conduisent à une masse visqueuse et brunâtre qui est chauffée une heure avec une solution de soude à 20%. Après entraînement à la vapeur, on extrait à l'éther

la substance organique et la solution séchée est évaporée. La distillation de l'huile résiduelle donne 3 g de liquide jaune, E_4 = 113-114°. Rendement : 30%.

Bien que la pesée de l'absorbeur à soude indique un poids de H_2S dégagé (1,5 g) voisin de la quantité calculée (1,7 g) si le composé naphtalénique saturé s'est formé seul, il apparaît que le produit obtenu est un mélange d'hydrocarbure éthylénique et d'hydrocarbure saturé, car le dosage des doubles liaisons indique : 0,3.

Hydrogénation sous pression de ce mélange

La substance avec 3 g de nickel de Raney et 50 cm^3 de méthanol est agitée en atmosphère d'hydrogène (pression : 50 kg) pendant une heure à la température ordinaire puis trois heures à 60°.

La distillation du produit, traité selon le procédé habituel, fournit le [β-naphtyl]-3 pentane, huile incolore, E_4 = 113-115°.

Indice de réfraction : n_{21} = 1,5510 ; Densité : d_{21} = 0,9572.
Réfraction moléculaire : observée 65,996 ; calculée 64,735.

Microanalyse

Trouvé	:	C 88,83%	H 11,05%
Calculé pour $C_{15}H_{18}$	:	90,90%	9,10%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

1) Subst. 0,057 g , benzène 9,0097 g ; Δt = 0°16 soit M = 202
2) Subst. 0,0749 g , benzène 9,0097 g ; Δt = 0°22 soit M = 194
Valeur calculée pour $C_{15}H_{18}$: 198

Dosage des doubles liaisons : 0,0 La substance ne fixe pas l'hydrogène.

V - METHYL-4 [β-TETRALYL]-2 PENTENE-2

Le bromure d'isobutylmagnésium est formé à partir de 34 g de bromure d'isobutyle (0,25 mole) et 6 g de magnésium (0,25 at-g). On ajoute lentement à la solution éthérée du magnésien, une solution de 41 g de méthyl [β-tétralyl] cétone dans 60 cm^3 d'éther anhydre en agitant à la température ordinaire, puis on chauffe à reflux durant une heure. On obtient finalement le carbinol brut qui ne se prend pas en masse après 48 heures passées au froid, et qui se présente comme une huile jaune visqueuse.

Déshydratation par $KHSO_4$

Le carbinol brut est chauffé trois heures à 150° avec 2 g de bisulfate de potassium. La distillation, après le traitement normal, donne un liquide jaune pâle non entièrement déshydraté, bouillant à 121-147° sous 5mm. Un important résidu résinifié reste dans le ballon à distiller.

Déshydratation par $H_2C_2O_4$

Le produit issu de la déshydratation précédente est chauffé trois heures à 150° avec 11 g d'acide oxalique anhydre. On coule ensuite dans une solution de soude pour neutraliser l'acide. On extrait la substance à l'éther et la solution organique, séchée sur du sulfate de sodium, est distillée. On obtient 16 g d'hydrocarbure éthylénique. Rendement : 32%.

Une résine brune importante est restée dans le ballon. On constate également qu'en fin de distillation le liquide jaunit et devient plus visqueux, ce qui oblige à réduire la fraction de

coeur ; ceci affaiblit le rendement.

Dans un autre essai le carbinol brut est déshydraté directement avec l'acide oxalique. La distillation fournit alors 18 g d'hydrocarbure. Rendement : 36%. La plus grande partie de la substance est restée à l'état de résine non distillable.

Propriétés physiques

Liquide jaune, épais dont la teinte s'accentue avec le temps. La chaleur augmente sa viscosité et provoque une résinification importante. Il se colore en rouge brique dans l'acide sulfurique concentré.

Point d'ébullition : E_1 = 116-118° ; E_7 = 147-150°.
Indice de réfraction : n_{19} = 1,5455 ; Densité : d_{19} = 0,9677.
Réfraction moléculaire : observ. 69,97 ; calculée 69,82.

Microanalyse

Trouvé	:	C 88,49%	H 9,66%
Calculé pour $C_{16}H_{22}$	:	89,72%	10,28%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

Subst. 0,1412 g, benzène 7,9931 g ; Δt = 0°43 soit M = 210
Valeur calculée pour $C_{16}H_{22}$: 214

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation)

1) Subst. 0,0515 g , hydrogène 7,45 cm^3 soit 1,38 double liaison.
2) Subst. 0,0765 g , hydrogène 10,25 cm^3 soit 1,28 double liaison.

NITROSOCHLORURE DU METHYL-4 [β-TETRALYL]-2 PENTENE-2

Dans un mélange de chloroforme et de 3,3 g d'hydrocarbure, à - 40°, on distille 1,28 g de chlorure de nitrosyle. La partie supérieure du mélange réactionnel se recouvre d'une couche jaune de nitrosochlorure ; on n'observe aucun changement dans les 18 heures qui suivent. Le contenu du tube est filtré et le résidu, lavé à l'alcool froid, donne 0,43 g de solide incolore pulvérulent. Rendement : 10%.

Le nitrosochlorure fond à 116-117° en se décomposant ; il est un peu plus stable que le nitrosochlorure du [β-tétralyl]-3 pentène-2 : à la température ordinaire il jaunit légèrement.

Analyse

Dosage de l'azote (Friedrich-Kjeldahl)

Subst. 0,109 g ; H_2SO_4 (O.1N) : 2,33 cm^3 soit : 2,95% N

Dosage du chlore (méthode à la pipéridine)

Subst. 0,2232 g ; $AgNO_3$ (0,04 N) : 19,7 cm^3	soit :	12,52%	Cl
Calculé pour $C_{16}H_{22}NOCl$:		5,00%	N
		12,70%	Cl

Nous n'avons pas pu isoler la nitrolpipéridine correspondante, ni réussir les réactions de BAMBERGER ou de LIEBERMANN.

METHYL-4 [β-TETRALYL]-2 PENTANE

On opère selon le même procédé et dans les mêmes conditions que lors des hydrogénations sous pression précédentes. On utilise 8 g d'hydrocarbure éthylénique, 5 g de catalyseur et 70 cm^3 de méthanol. Par distillation sous pression réduite on recueille 6,7 g de liquide incolore, beaucoup plus fluide que l'hydrocarbure éthylénique.

Rendement : 80%. Point d'ébullition : E_3 = 128-130°.
Indice de réfraction : n_{21} = 1,5258 ; Densité : d_{21} = 0,9553.
Réfraction moléculaire : observée 69,380 , calculée 70,287.

Microanalyse

Trouvé	: C	85,59%	H 10,36%
Calculé pour $C_{16}H_{24}$	:	88,88%	11,11%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

1) Subst. 0,0486 g , benzène 7,0578 g ; Δt = 0°18 soit M = 196
2) Subst. 0,0606 g , benzène 7,0578 g ; Δt = 0°22 soit M = 200
Valeur calculée pour $C_{16}H_{24}$: 216

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation)

Subst. 0,0522 g ; hydrogène 1,73 cm^3 soit 0,3 double liaison.

METHYL-4 [β-NAPHTYL]-2 PENTANE

Déshydrogénation

On traite 10 g d'hydrocarbure éthylénique (0,046 mole) par 3 g de soufre (0,093 at-g) selon le mode opératoire utilisé jusqu'ici. On recueille en fin d'opération 4,1 g de liquide jaune pâle, E_4 = 132-136°. Rendement : 42%.

Un dosage des doubles liaisons sur cette substance donne 0,25. On est en présence d'un mélange d'hydrocarbures saturé et éthylénique.

Dosage des sulfures dans la solution de soude de l'absorbeur

La solution est étendue à 500 cm^3, on prélève 5 cm^3 qui sont ajoutés à 20 cm^3 d'une solution d'iode 0,1 N acidifiés et dilués. L'excès d'iode est titré par du thiosulfate 0,1 N.

5 cm^3 de solution de sulfure correspondent à 10,97 cm^3 d'iode 0,1 N
soit au total : 1,75 g de soufre

Valeur calculée pour la formation du composé saturé : 1,5 g
pour la formation du composé éthylénique : 3 g

Ce résultat indique bien la présence d'une certaine quantité d'hydrocarbure éthylénique en accord avec le dosage des doubles liaisons (0,25).

Hydrogénation sous pression

On hydrogène 3,8 g de cette substance en présence de 3 g de nickel de Raney et 50 cm^3 de méthanol. On obtient 2,8 g de liquide incolore. Rendement : 72%.

Point d'ébullition : E_4 = 129-131° ; E_{15} = 157° ; $E_{0,5}$ = 117-118° ;
litt. $E_{0,7}$ = 119-121° (107).

Indice de réfraction : $n_{20,5} = 1,5615$; litt. (107) : $n_D^{24} = 1,5610$.
Densité : $d_{20,5} = 0,9818$.
Réfraction moléculaire : observée 69,817 , calculée 69,353.

Dosage des doubles liaisons

Subst. 0,0205 g , hydrogène 0,5 cm^3 , soit 0,2 double liaison ; pourtant, notre hydrocarbure est conforme à celui décrit par les autres auteurs (107).

Comme dans l'exemple précédent (le méthyl-4 [β-tétralyl]-2 pentane), il semble que l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney laisse encore apparaître une certaine non saturation.

CHAPITRE TROISIEME

PREPARATIONS ET PROPRIETES DES HYDROCARBURES A CHAINE ETHYLENIQUE COMPORTANT UN GROUPEMENT PHENYLE

I - PHENYL-1 [β-TETRALYL]-1 ETHYLENE

Le bromure de phénylmagnésium est préparé à partir de 39g de bromobenzène (0,25 mole) et 6g de magnésium (0,25 at-g). La méthyl [β-tétralyl] cétone, 41g (0,25 mole), dissoute dans son volume d'éther, est ajoutée goutte à goutte à la solution éthérée du composé organomagnésien. On chauffe ensuite une heure à reflux et on coule sur de la glace additionnée de chlorure d'ammonium. La couche organique, décantée et séchée sur du sulfate de sodium, donne, après évaporation du solvant, le carbinol brut qui est un liquide jaune, assez visqueux.

Essai d'obtention du carbinol

Le carbinol, abandonné deux jours au froid, ne se prend pas en masse. Il est distillé sous pression réduite ; on recueille un liquide jaune pâle, E_3 = 180-183°. La distillation a été précédée des signes caractéristiques d'une déshydratation et le liquide recueilli, qui fixe le brome, contient de l'hydrocarbure éthylénique.

Masse moléculaire : observée 205, calculée pour le méthylphényl [β-tétralyl] carbinol : 252.

Déshydratation par $KHSO_4$

Nous chauffons trois heures à 150° en présence de bisulfate de potassium, le produit distillé précédemment. Après le traitement habituel, on recueille 30g de phényl-1 [β-tétralyl]-1 éthylène, $E_{0,5}$= 155°. Rendement : 56%. Ce liquide se trouble après quelques jours ; redistillé, $E_{0,5}$ = 155 - 157°, c'est un produit bien limpide.

Déshydratation par $H_2C_2O_4$

Dans un autre essai, on chauffe quatre heures, le carbinol brut avec 13g d'acide

oxalique anhydre à 150-160° ; on neutralise à l'aide d'une solution de soude et on extrait à l'éther. La solution éthérée, séchée sur du sulfate de sodium, est évaporée. L'huile résiduelle donne par distillation sous pression réduite 31 g d'hydrocarbure éthylénique. Rendement 56,5%.

Propriétés physiques

Liquide incolore, visqueux, qui se teinte légèrement en jaune avec le temps. La chaleur provoque une résinification assez importante. Coloration dans l'acide sulfurique concentré : rouge brique.

Point d'ébullition : $E_{0,5}$ = 155-157° ; E_2 = 171°.

Indice de réfraction : n_{20} = 1,6112 ; Densité : d_{20} = 1,04898.

Réfraction moléculaire : observée 77,46, calculée 75,455.

Microanalyse

Trouvé	:	C 91,91%	H 7,63%
Calculé pour $C_{18}H_{18}$	:	92,30%	7,69%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

1) Subst. 0,117 g, benzène 7,4635 g ; Δt = 0°35 soit M = 229
2) Subst. 0,105 g, benzène 7,423 g ; Δt = 0°32 soit M = 227
Valeur calculée pour $C_{18}H_{18}$: 234

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation)

Dans le cas du composé obtenu par déshydratation avec $KHSO_4$:
Subst. 0,063 g, hydrogène 6,4 cm^3 soit 0,97 double liaison.

Dans le cas du composé obtenu par déshydratation avec $H_2C_2O_4$:

1) Subst. 0,0594 g, hydrogène 6,15 cm3 soit 0,99 double liaison.
2) Subst. 0,0798 g, hydrogène 8,5 cm3 soit 1,00 double liaison.

PHENYL-1 [β-TETRALYL]-1 ETHANE

8g d'hydrocarbure éthylénique sont hydrogénés sous pression en présence de 5 g de nickel de Raney au sein de 70 cm3 de méthanol rectifié. L'opération dure quatre heures dont trois heures de chauffage à 60°. Par distillation on recueille 6,4 g d'hydrocarbure saturé. Rendement : 80%.

Propriétés physiques

Huile incolore assez visqueuse, E_5 = 170-172° ; E_{18} = 205-208°.

Indice de réfraction : n_{21} = 1,5792 ; Densité : d_{21} = 1,0260.

Réfraction moléculaire : observée 76,46 ; calculée 75,92.

Microanalyse

Trouvé	:	C 91,48%	H 8,53%
Calculé pour $C_{18}H_{20}$	:	91,52%	8,47%

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation)

La substance ne fixe plus l'hydrogène : 0,0 double liaison.

PHENYL-1 [β-NAPHTYL]-1 ETHANE

On soumet 8 g de phényl-1 [β-tétralyl]-1 éthylène (0,034 mole) à la déshydrogénation par le soufre (2,2 g soit 0,068 at-g) pendant trois heures et demie à 220°. L'entraînement à la vapeur ne permet d'isoler que quelques gouttes de substance, aussi le produit non entraîné est extrait au benzène et ajouté à la fraction entraînée. La solution benzénique, séchée sur du chlorure de calcium, donne par distillation 4,8 g de liquide jaune bouillant à 210-212° sous 15 mm. Rendement : 60%. Placée au froid, cette huile se prend lentement en masse pour donner un solide jaune. Une cristallisation dans le méthanol fournit 3 g de phényl-1 [β- naphtyl]-1 éthane. Rendement : 40%. C'est un solide incolore F = 37-38°5 ; litt. F = 37-38° (79). E_{15} = 210-212°.

Dosage des doubles liaisons (semi-microhydrogénation)

La substance ne fixe pas l'hydrogène : 0,0 double liaison.

Combinaison picrique

En solution méthylique l'acide picrique (0,4 g) et l'hydrocarbure (0,2 g) donnent un précipité qui, après cristallisation dans l'alcool, se présente en cristaux jaunes : F = 87°5-89° ; litt. F = 87-88° (79).

II - PHENYL-1 [β-TETRALYL]-1 PROPENE-1

Préparation

On additionne lentement 47 g d'éthyl [β-tétralyl] cétone (0,25 mole), diluée avec autant d'éther, à la solution éthérée du bromure de phénylmagnésium préparé à partir de 39 g de bromobenzène (0,25 mole) et 6 g de magnésium (0,25 at-g). Le traitement habituel conduit à une huile jaune qui, abandonnée au froid pendant 24 heures, ne se prend pas en masse.

Ce carbinol brut est chauffé à 150°-160° pendant quatre heures en présence d'acide oxalique anhydre. On recueille finalement 40 g d'hydrocarbure éthylénique. Rendement : 65%.

Un résidu de distillation assez important (7 g) se prend en masse au refroidissement pour donner une résine brunâtre de laquelle nous ne pouvons isoler de produit pur malgré plusieurs essais de cristallisation. F = 70-80°.

Propriétés physiques

Le phényl-1 [β-tétralyl]-1 propène-1 est une huile épaisse de teinte jaune clair. La couleur s'accentue avec le temps. Sous l'influence de la chaleur (en fin de distillation) il devient plus visqueux et se colore plus fortement pour donner finalement une résine brune très compacte. Cet hydrocarbure colore en rouge vif l'acide sulfurique concentré.

Point d'ébullition : E_1 = 176°.

Indice de réfraction : n_{21} = 1,6065 ; Densité : d_{21} = 1,0489.

Réfraction moléculaire : observée 81,585 ; calculée 80,073.

Microanalyse

Trouvé	:	C 91,97%	H 8,17%
Calculé pour $C_{19}H_{20}$	:	91,93%	8,07%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

1) Subst. 0,1472 g, benzène 8,1258 g ; Δt = 0°38 soit M = 244
2) Subst. 0,1845 g, benzène 8,1258 g ; Δt = 0°48 soit M = 242
Valeur calculée pour $C_{19}H_{20}$: 248

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation)

Subst. 0,0918 g, hydrogène 9,3 cm3 soit 0,97 double liaison.

PHENYL-1 [β-TETRALYL]-1 PROPANE

L'hydrogénation sous pression porte sur 8 g d'hydrocarbure éthylénique, en présence de 5 g de catalyseur et 70 cm3 de méthanol. On recueille en fin d'opération 4,7 g de produit saturé, liquide incolore beaucoup plus fluide que l'hydrocarbure de départ,

$E_{0,5}$ = 160-162° - Rendement : 60%.

Indice de réfraction : n_{21} = 1,5762 ; Densité : d_{21} = 1,0220.

Réfraction moléculaire : observée 80,97 ; calculée 80,54.

Microanalyse

Trouvé	:	C 91,47%	H 8,67%
Calculé pour $C_{19}H_{22}$	:	91,20%	8,80%

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation)

La substance ne fixe plus l'hydrogène : 0,0 double liaison.

PHENYL-1 [β-NAPHTYL]-1 PROPANE

8 g de phényl-1 [β-tétralyl]-1 propène-1 (0,032 mole) sont chauffés pendant trois heures et demie avec 2 g de soufre (0,063 at-g). Après une heure d'ébullition en présence de soude à 20%, on extrait la substance organique au benzène et on distille la solution benzénique préalablement séchée. On obtient 5,5 g de liquide jaune très visqueux bouillant à 160-163° sous 0,5 mm. Un résidu noir se prend en masse dans le ballon. Le liquide a une odeur désagréable et se teinte en rouge avec le temps à cause de la présence d'une quantité importante d'impuretés sulfurées. Celles-ci sont dues au fait que le produit n'a pu être extrait de la masse réactionnelle par un entraînement à la vapeur (substance non entraînable). Le liquide rougeâtre est rectifié et donne 4,5 g de phényl-1 [β-naphtyl]-1 propane. Rendement : 57%.

Propriétés physiques

Huile jaune pâle, à odeur désagréable très atténuée par rapport au liquide rouge précédent. E_1 = 174-176°.

Indice de réfraction : n_{21} = 1,6267 ; Densité : d_{21} = 1,0539.

Réfraction moléculaire : observée 82,70 ; calculée 79,60.

Microanalyse

Trouvé	:	C 92,53%	H 7,51%
Calculé pour $C_{19}H_{18}$	:	92,68%	7,32%

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation)

La substance ne fixe pas l'hydrogène : 0,0 double liaison.

Dosage des sulfures dans la solution de soude de l'absorbeur :

5 cm3 de la solution étendue à 500 cm3 correspondent à 7 cm3 d'Iode 0,1 N.
soit au total : 1,12 g de soufre.
Valeur calculée : pour la formation du composé saturé : 1,03 g.
pour la formation du composé éthylénique 2,06 g.
La pesée de l'absorbeur, en fin d'opération, indique : 1,2 g.

III - PHENYL-1 [β- TETRALYL] -2 PROPENE-1

Préparation

La chlorure de benzylmagnésium est obtenu à partir de 31,6 g de chlorure de benzyle (0,25 mole) et 6 g de magnésium (0,25 at-g) en présence de 150 cm3 d'éther anhydre. 41 g de méthyl [β -tétralyl] cétone (0,25 mole) sont additionnés lentement sous bonne agitation.

Le carbinol brut, obtenu finalement, est chauffé trois heures et demie à 150-160° avec 14 g d'acide oxalique anhydre. Après neutralisation, extraction à l'éther et séchage de la solution, le solvant est évaporé. La distillation sous pression résuite donne :

- une fraction de tête (7,7 g), E_3 = 120-194°.
- une fraction importante (30 g) E_3 = 195-200° qui est l'hydrocarbure éthylénique. Rendement : 63%.
- une fraction de queue (5 g), passant au dessus de 200° sous 3 mm, qui devient de plus en plus visqueuse (résinification). Il reste dans le ballon un peu de résine non distillable.

La fraction importante, liquide jaune et visqueux, se prend lentement en masse après plusieurs semaines. (Dans un autre essai, le liquide s'est pris en masse immédiatement). Lavée à l'alcool, puis cristallisée dans le méthanol, cette masse conduit au phényl-1 [β-tétralyl] -2 propène-1, solide incolore.

Propriétés physiques

Solide cristallisé en longues aiguilles incolores, communiquant une teinte rouge brun à l'acide sulfurique concentré. F = 48-49° ; E_3 = 195-200° ; $E_{4,5}$ = 202-207°.

L'état de surfusion prolongé de ce produit a permis de mesurer l'indice de réfraction et la densité.

Indice de réfraction : n_{19} = 1,6235 ; Densité : d_{19} = 1,0430.

Réfraction moléculaire : observée 83,900 ; calculée 80,073.

Microanalyse

Trouvé	:	C 91,57%	H 8,28%
Calculé pour $C_{19}H_{20}$	:	91,93%	8,07%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

1) Subst. 0,095 g, benzène 7,8537 g ; $\Delta t = 0°255$ soit M = 243
2) Subst. 0,179 g, benzène 7,8537 g ; $\Delta t = 0°47$ soit M = 248
Valeur calculée pour $C_{19}H_{20}$: 248

Dosage des doubles liaisons (semi-microhydrogénation)

Subst. 0,1065 g, hydrogène 9,97 cm3, soit 1,02 double liaison.

NITROSOCHLORURE DU PHENYL-1 [β-TETRALYL]-2 PROPENE-1

On dissout 3,74 g d'hydrocarbure éthylénique dans un volume égal de chloroforme et on refroidit à -40°. On introduit 1,12 g de chlorure de nitrosyle (excès 10%). La réaction ne s'amorce que lentement : les premières traces de solide n'apparaissent que deux heures après l'introduction du chlorure de nitrosyle ; puis rapidement le contenu du tube se prend en masse. Après un lavage à la ligroïne, on recueille 2,86 g de nitrosochlorure. Rendement : 60%.

C'est un solide incolore : F = 97-98° avec décomposition. Il est peu stable : bien qu'il soit placé en tube scellé à l'abri de la lumière, il se teinte rapidement en jaune puis en brun. Après plusieurs semaines le nitrosochlorure est entièrement détruit : il ne reste qu'une masse gommeuse, brun foncé.

Analyse

Dosage d'azote (Friedrich - Kjeldahl)

Subst. 0,123 g ; H_2SO_4 (0,1N) : 4,49 cm3 soit : 4,05% N

Dosage du chlore (méthode à la pipéridine)

Subst. 0,613 g ; Ag NO_3 (0,04 N) : 9,6 cm3 soit : 11,19%Cl
Calculé pour $C_{19}H_{20}NOCl$ N : 4,46%
Cl : 11,32%

Nous n'avons pu isoler la nitrolpipéridine correspondante, ni réussir les réactions de BAMBERGER ou de LIEBERMANN.

PHENYL-1 [β-TETRALYL]-2 PROPANE

On hydrogène sous pression 8 g d'hydrocarbure éthylénique en présence de 5 g de catalyseur et de 70 cm3 d'alcool méthylique. Le mélange réactionnel est traité selon le procédé habituel. La distillation donne 4,5 g d'hydrocarbure à chaîne latérale saturée, liquide incolore, E_6 = 190-192°. Rendement : 56%.

Indice de réfraction : $n_{23} = 1,5670$; Densité : $d_{23} = 1,0053$.
Réfraction moléculaire : observée 81,23 ; calculée 80,54.

Microanalyse

Trouvé	:	C 91,05%	H 8,89%
Calculé pour $C_{19}H_{22}$	:	91,20%	8,80%

Dosage des doubles liaisons : valeur nulle attendue.

PHENYL-1 [β-NAPHTYL]-2 PROPANE

La déshydrogénation est faite sur 7,5 g d'hydrocarbure éthylénique (0,03 mole) avec 2 g de soufre (0,06 at-g) à 220° pendant trois heures et demie. On recueille finalement 3,2 g de liquide jaune, épais, E_1 = 174-176°. Rendement : 43 %. Ce produit, abandonné pendant 2 jours à la température ordinaire, se prend peu à peu en masse. Après plusieurs cristallisations successives dans le méthanol on obtient :

- 2 fractions de quelques centaines de mg chacune qui fondent mal : l'une vers 124-127° et l'autre à 46-48° et qui ne permettent pas d'isoler de produit pur.
- une fraction importante : constituée par 2 g d'hydrocarbure naphtalénique saturé. Rendement : 27%.

C'est un solide incolore, F = 41-43° ; E_1 = 174-176°.

Microanalyse

Trouvé	:	C 92,59%	H 7,33%
Calculé pour $C_{19}H_{18}$	:	92,68%	7,32%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

1) Subst. 0,0495 g, benzène 7,3112 g ; Δt = 0°145 soit M = 239
2) Subst. 0,0704 g, benzène 7,3112 g ; Δt = 0°205 soit M = 240,5
Valeur calculé pour $C_{19}H_{18}$: 246

Dosage des doubles liaisons : 0,0 - La substance ne fixe pas l'hydrogène.

Dosage des sulfures dans la solution de soude de l'absorbeur.

5 cm3 de la solution étendue à 500 cm3 correspondent à 7,8 cm3 d'Iode 0,1 N
soit au total : 1,24 g de soufre.
Valeur calculée : pour la formation du composé saturé : 1 g.
pour la formation du composé éthylénique : 2 g.
La pesée de l'absorbeur indique quant à elle : 1 g. de soufre dégagé.

Remarque : Ce dosage correspond au produit impur formé lors de la réaction et de ce fait il ne peut coïncider avec le résultat du dosage des doubles liaisons fait sur le composé cristallisé pur.

Combinaison picrique

On mélange une solution saturée et chaude de 0,4 g d'acide picrique dans le méthanol à une solution saturée et chaude de 0,2 g d'hydrocarbure dans le même solvant. Il apparaît une coloration orangée ; au refroidissement un précipité se forme. Après cristallisation dans l'alcool méthylique, on recueille des cristaux orangés, F = 86-87°.

IV - METHYL-2 PHENYL-1 [β-TETRALYL]-1 PROPENE-1

Preparation

Le bromure d'isopropylmagnésium est préparé à partir de 30 g de bromure d'isopropyle (0,25 mole) et 6 g de magnésium (0,25 at-g). On ajoute 57 g de phényl [β-tétralyl] cétone (0,25 mole), en agitant, à la solution éthérée du composé organomagnésien, puis on chauffe à reflux pendant une heure.

Le carbinol brut, obtenu après le traitement habituel du mélange réactionnel, est chauffé durant quatre heures et demie à 150-160° avec 13 g d'acide oxalique anhydre (léger excès). Après neutralisation par une solution de soude, extraction à l'éther et séchage de la solution organique sur du sulfate de sodium, le solvant est chassé.

La distillation sous pression réduite donne :

22,5 g d'hydrocarbure éthylénique. Rendement : 36%.
et 11,5 g de liquide jaune foncé très visqueux (queue de distillation) correspondant à un début de résinification de la substance, E_4 = 189-204°.

Une quantité importante (25g) de résine brune non distillable reste dans le ballon à distiller.

Propriétés physiques

Cet hydrocarbure est un liquide très visqueux, assez fortement coloré en jaune, E_4 = 185-187°.

Sous l'action de la chaleur, il se résinifie pour donner, dans un premier temps, un liquide très épais et foncé puis, dans un deuxième temps, une résine compacte. Ceci explique la faiblesse du rendement de l'opération.

Ce produit se colore en rouge brun dans l'acide sulfurique concentré.

Indice de réfraction : n_{22} = 1,5970 ; Densité : d_{22} = 1,0489.

Réfraction moléculaire : observée 85,106 ; calculée 84,691.

Microanalyse

Trouvé	:	C 89,47%	H 7,92%
Calculé pour $C_{20}H_{22}$	:	91,60%	8,40%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

1) Subst. 0,0497 g, benzène 6,5545 g ; Δt = 0°17 soit M = 228
2) Subst. 0,1511 g, benzène 7,3515 g ; Δt = 0°46 soit M = 229
Valeur calculée pour $C_{20}H_{22}$: 262

Une détermination de la masse moléculaire faite sur la résine non distillable a donné les valeurs : 361 et 375. Ceci montre que le produit se polymérise sous l'action de la chaleur.

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation)

Subst. 0,0599 g, hydrogène 5,55 cm3 soit 1,08 double liaison.

METHYL-2 PHENYL-1 [β-TETRALYL]-1 PROPANE

8 g d'hydrocarbure éthylénique sont hydrogénés sous pression en présence de 5 g de nickel de Raney en milieu méthylique (80 cm3). L'opération est menée selon la manière habituelle. On obtient 5,5 g d'hydrocarbure saturé, liquide incolore, moins visqueux que le composé de départ. Rendement : 70%. $E_{0,5}$ = 152-156°.

Indice de réfraction : n_{23} = 1,5725 ; Densité : d_{23} = 1,0172.

Réfraction moléculaire : observée 85,457, calculée 85,158.

Microanalyse

Trouvé	:	C 91,04%	H 8,87%
Calculé pour $C_{20}H_{24}$	:	90,91%	9,09%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

1) Subst. 0,061 g, benzène 8,4926 g ; Δt = 0°16 soit M = 230
2) Subst. 0,0729g, benzène 8,4926 g ; Δt = 0°19 soit M = 231
Valeur calculée pour $C_{20}H_{24}$: 264

Dosage des doubles liaisons (semi-microhydrogénation)

La substance ne fixe plus l'hydrogène : 0,0 double liaison.

METHYL-2 PHENYL-1 [β-NAPHTYL]-1 PROPANE

On soumet à la déshydrogénation par le soufre (2,5 g soit 0,08 at-g) 10 g de méthyl-2 phényl-1 [β-tétralyl]-1 propène-1 (0,04 mole) pendant trois heures et demie à 220°.

Après le traitement habituel, on recueille 3,5 g d'une huile épaisse de teinte jaune rougeâtre distillant à 180-187° sous 2 mm (Rendement : 35%) et laissant dans le ballon un résidu assez important. Une rectification permet d'obtenir 2,5 g de liquide jaune à odeur désagréable distillant à 170-177° sous 1 mm.

Un dosage des doubles liaisons ne donne pas de résultat valable, le produit étant impur, mais il indique cependant la présence de doubles liaisons ; cette présence est d'ailleurs vérifiée par la pesée de l'absorbeur qui indique une élimination de 1,5 g de soufre, alors que la quantité calculée pour la formation du méthyl-2 phényl-1 [β-naphtyl]-1 propane est de 1,2 g.

Hydrogénation sous pression

Le mélange (2,5 g) dissous dans 50 cm3 de méthanol est hydrogéné en présence de 2 g de catalyseur. On obtient 1,3 g d'hydrocarbure naphtalénique saturé, liquide épais mais incolore E_1 = 160-163°. Rendement de l'hydrogénation : 52%. L'odeur désagréable a disparu.

Indice de réfraction : $n_{27,5}$ = 1,5682.

Dosage des doubles liaisons (semi-microhydrogénation)

La substance ne fixe pas l'hydrogène : 0,0 double liaison.

V - PHENYL-1 [β-TETRALYL]-1 PENTENE-1

Préparation

Le bromure de butylmagnésium est préparé à partir de 34 g de bromure de butyle normal (0,25 mole) et 6 g de magnésium (0,25 at-g). La phényl [β-tétralyl] cétone (58g soit 0,25 mole) dissoute dans 60 cm3 d'éther anhydre est additionnée à la solution éthérée du composé organomagnésien, puis le mélange réactionnel est chauffé une heure à reflux. Le carbinol brut, obtenu après le traitement habituel, reste à l'état liquide malgré un séjour au froid.

Dans un essai de distillation de ce carbinol on recueille un liquide impur distillant entre 190° et 240° sous une pression qui varie de 4 à 2 mm. La mesure de la masse moléculaire donne:

246 alors que la valeur calculée pour le butylphényl [β-tétralyl] carbinol est de 294.

Le carbinol brut est chauffé pendant quatre heures à 150-160° avec 13 g d'acide oxalique anhydre. La masse est versée dans une solution de soude. Après extraction à l'éther, lavage et séchage de la solution organique, on recueille par distillation sous pression réduite : 30g d'hydrocarbure éthylénique, E_2 = 190°5. Rendement : 50%. La fin de la distillation est marquée par un début de résinification de l'hydrocarbure : huile très visqueuse, fortement colorée, E_2 = 192-230°. D'autre part, une résine en quantité assez importante reste dans le ballon.

Propriétés physiques

Le phényl-1 [β-tétralyl]-1 pentène-1 est une huile très visqueuse de teinte jaune assez marquée. Il est sensible à la chaleur (polymérisation). E_2 = 190°5 ; E_3 = 193-195°.

Indice de réfraction : n_{22} = 1,5963 ; Densité : d_{22} = 1,0455.

Réfraction moléculaire : observée 89,863, calculée 89,309.

Coloration dans l'acide sulfurique concentré : rouge vif.

Microanalyse

Trouvé	:	C 89,82%	H 8,07%
Calculé pour $C_{21}H_{24}$	:	91,30%	8,69%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

1) Subst. 0,0909 g, benzène 7,8688 g ; Δt = 0°235 soit : M = 252
2) Subst. 0,1273 g, benzène 7,6059 g ; Δt = 0°35 soit : M = 245
Valeur calculée pour $C_{21}H_{24}$: 276

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation)

1) Subst. 0,0569 g, hydrogène 5,20 cm3, soit 1,12 double liaison.
2) Subst. 0,1032 g, hydrogène 9,65 cm3, soit 1,15 double liaison.

PHENYL-1 [β-TETRALYL]-1 PENTANE

L'hydrogénation de 8 g d'hydrocarbure éthylénique en présence de 5 g de nickel de Raney, en milieu méthylique, conduit à 5,2 g de produit à chaîne latérale saturée, liquide incolore, E_1 = 169-172°. Rendement : 65%.

Indice de réfraction : n_{23} = 1,5695 ; Densité : d_{23} = 1,0133.

Réfraction moléculaire : observée 89,947, calculée 89,776.

Microanalyse

Trouvé	:	C 90,94%	H 8,89%
Calculé pour $C_{21}H_{26}$	:	90,65%	9,35%

Dosage des doubles liaisons : valeur nulle attendue.

PHENYL-1 [β-NAPHTYL]-1 PENTANE

La déshydrogénation porte sur 8 g de composé éthylénique (0,03 mole) qui sont chauffés pendant trois heures à 220° avec 1,85 g de soufre (0,06 at-g). La masse brunâtre obtenue est traitée

selon le procédé normal. On obtient un liquide épais, brun clair, d'odeur très désagréable, qui est aussitôt rectifié pour donner 3 g de substance naphtalénique saturée, huile jaune et visqueuse, E_3 = 189-193°. Rendement : 37,5%. Ce produit, après plusieurs semaines, se colore à nouveau en brun ; il est redistillé une dernière fois : on recueille un liquide jaune clair, E_1 = 174-178°, duquel l'odeur désagréable due aux impuretés a presque disparue.

Dosage des doubles liaisons (par semi-microhydrogénation)

Subst. 0,0708 g, hydrogène 1 cm3 soit 0,10 double liaison.

Dosage des sulfures dans la solution de soude de l'absorbeur

5 cm3 de la solution étendue à 500 cm3 correspondent à 4,88 cm3 d'Iode 0,1 N
soit au total : 0,8 de soufre.
Quantité calculée : pour la formation du composé saturé : 0,9 g.
pour la formation du composé éthylénique : 1,8 g.

VI - METHYL-4 PHENYL-1 [β-TETRALYL]-1 PENTENE-1

On additionne 57 g de phényl [β-tétralyl] cétone (0,25 mole), dilués par de l'éther anhydre, à la solution éthérée du bromure d'isoamylmagnésium issu de la réaction entre 37,7 g de bromure d'isoamyle (0,25 mole) et 6 g de magnésium (0,25 at-g). On traite ensuite selon la méthode habituelle.

Le carbinol brut est maintenu quatre heures et demie à 150-160° en présence d'acide oxalique anhydre, puis le mélange est coulé dans une solution de soude. La distillation de la solution organique obtenue, après extraction à l'éther et séchage, donne : 37 g d'hydrocarbure. Rendement : 53%.

On remarque une queue de distillation constituée par un liquide très coloré, peu mobile, et une résine résiduelle au fond du ballon à distiller.

Propriétés physiques

Cet hydrocarbure se présente comme une huile jaune excessivement visqueuse. La chaleur tend à augmenter la viscosité et favorise la résinification. E_1 = 188-190° ; E_3 = 195-200°.

Indice de réfraction : $n_{21,5} = 1,5892$; Densité : $d_{21,5} = 1,031$.

Réfraction moléculaire : observée 94,901, calculé 93,927.

Coloration dans l'acide sulfurique concentré : rouge vif.

Microanalyse

Trouvé	:	C 90,13%	H 8,35%
Calculé pour $C_{22}H_{26}$	:	91,03%	8,97%

Masse moléculaire (par cryoscopie)

1) Subst. 0,108 g, benzène 7,6543 g ; Δt = 0°28, soit M = 258
2) Subst. 0,1588 g, benzène 8,1132 g ; Δt = 0°38, soit M = 264
Valeur calculée pour $C_{22}H_{26}$: 290

Dosage des doubles liaisons (semi-microhydrogénation)

Subst. 0,1219 g, hydrogène 12,2 cm3 soit 1,18 double liaison.

METHYL-4 PHENYL-1 [β-TETRALYL]-1 PENTANE

Hydrogénation à la pression et à la température ordinaires

A une solution de 4 g de méthyl-4 phényl-1 [β-tétralyl]-1 pentène-1 dans 60 cm3 de méthanol on ajoute 5 g de nickel de Raney fraîchement préparé. Après avoir chassé l'air du récipient on agite la suspension en présence d'hydrogène à la pression ordinaire. L'absorption rapide au début atteint 220 cm3 en une heure ; la vitesse d'absorption diminue ensuite rapidement. En deux heures le volume absorbé est de 230 cm3 pour atteindre finalement 330 cm3 au bout de cinq heures d'agitation. (Volume calculé : 364 cm3). La solution est filtrée et l'alcool est chassé par distillation. Le résidu est repris à l'éther ; la solution éthérée est séchée puis évaporée. La distillation sous pression réduite donne 2,3 g d'hydrocarbure saturé, E_8 = 207-212°. Rendement : 57%. Un résidu reste dans le ballon à distiller ; il est constitué vraisemblablement par l'hydrocarbure éthylénique non transformé qui s'est résinifié pendant la distillation.

Hydrogénation sous pression

7 g d'hydrocarbure avec 5 g de catalyseur au sein de 60 cm3 d'alcool méthylique conduisent, dans les conditions habituelles et après le traitement de la solution méthylique, à 5,5 g de méthyl-4 phényl-1 [β-tétralyl]-1 pentane. Rendement : 80%. La distillation ne laisse pas de résidu.

Propriétés physiques

Liquide incolore, visqueux $E_{1,5}$ = 170-173° ; E_8 = 207-212°.
Indice de réfraction : n_{23} = 1,5643 ; Densité : d_{23} = 1,0037.
Réfraction moléculaire : observée 94,663, calculée 94,394.

Microanalyse

Trouvé	:	C 90,53%	H 9,38%
Calculé pour $C_{22}H_{28}$	:	90,41%	9,59%

Dosage des doubles liaisons : 0,0. La substance ne fixe plus l'hydrogène.

METHYL-4 PHENYL-1 [β-NAPHTYL]-1 PENTANE

9 g d'hydrocarbure éthylénique (0,03 mole) sont chauffés avec 2 g de soufre (0,06 at-g) durant trois heures et demie. Après le traitement habituel de la masse réactionnelle on recueille une huile épaisse, très peu mobile de teinte jaune rougeâtre. Une rectification fournit 4,8 g de composé naphtalénique. Rendement : 53%.

Ce produit est un liquide jaune, très visqueux, qui a conservé une légère odeur désagréable due aux impuretés sulfurées formées en cours de réaction. E_1 = 183-185°.

Indice de réfraction : $n_{27,5}$ = 1,6128 ; Densité : $d_{27,5}$ = 1,0575.
Réfraction moléculaire : observée 94,77 , calculée 93,46.

Dosage des doubles liaisons (semi-microhydrogénation)

Subst. 0,0303 g, hydrogène 0,2 cm3 soit 0,07 double liaison.

Dosage des sulfures dans la solution de soude de l'absorbeur

5 cm3 de la solution étendue à 500 cm3 correspondent à 8,9 cm3 d'Iode 0,1 N

soit au total : 1,42 g de soufre
Quantité calculée : pour la formation du composé saturé : 1 g
pour la formation du composé éthylénique : 2 g
La pesée de l'absorbeur indique : 1,5 g de soufre dégagé.

Ce dosage et cette pesée semblent montrer qu'il y a eu formation à la fois d'hydrocarbure saturé et d'hydrocarbure éthylénique, mais nous n'avons obtenu pratiquement que le terme saturé (0,07 double liaison). Le composé éthylénique naphtalénique éventuellement formé est sans doute resté à l'état de résidu au cours des deux distillations successsives.

ESSAI DE PREPARATION DU DIPHENYL-1-2 [β-TETRALYL] -1 ETHYLENE

La condensation de 57 g de phényl [β-tétralyl] cétone (0,25 mole) avec le chlorure de benzylmagnésium préparé à partir de 31,6 g de chlorure de benzyle (0,25 mole) et 6 g de magnésium (0,25 at-g) conduit à une colle jaune qui ne cristallise pas malgré un long séjour au froid. La distillation, rendue difficile par la faible mobilité du produit, donne 63 g d'une résine molle distillant à 208-217° sous 1mm. La déshydratation de cette substance par l'acide oxalique anhydre n'en modifie pas l'aspect. Elle distille sans palier à 200-224° sous 2 mm.

Nous n'avons pas poursuivi plus avant notre travail sur ce produit, sa consistance rendant pratiquement impossible toute manipulation. Un dosage des doubles liaisons, sans apporter de résultat précis, a permis cependant de mettre en évidence le caractère non saturé de cette colle (0,95 double liaison par molécule environ).

DIPHENYL [β-TETRALYL] CARBINOL

Le bromure de phénylmagnésium est préparé à partir de 10 g de bromobenzène (0,062 mole) et 1,5 g de magnésium (0,062 at-g). On y additionne lentement la phényl [β-tétralyl] cétone (15 g soit 0,06 mole) diluée dans l'éther anhydre, puis on chauffe une heure à reflux avant de verser le mélange sur de la glace additionnée de chlorure d'ammonium.

La couche éthérée est décantée, lavée et séchée sur du sulfate de sodium. Le liquide jaune et visqueux restant après la distillation du solvant se prend en masse au bout de deux jours. Le solide est cristallisé dans l'alcool et donne un produit légèrement jaunâtre fondant à 109-111°. Une deuxième cristallisation fournit le diphényl [β-tétralyl] carbinol pur. Rendement : 16 g soit 80%.

Ce composé est un solide cristallisé incolore, F = 111°, qui communique une coloration rouge vif à l'acide sulfurique concentré.

Microanalyse

Trouvé	:	C 87,61%	H 6,98%
Calculé pour $C_{23}H_{22}O$:		87,89%	7 %

Masse moléculaire (par cryoscopie)

Subst. 0,0879 g , benzène 8,6427 g ; $\Delta t = 0°17$ soit M = 306
Valeur calculée pour $C_{23}H_{22}O$: 314

RESUME

Nous avons consacré ce travail à l'étude d'hydrocarbures à chaîne latérale éthylénique dérivés de la tétraline en nous limitant aux cas où cette chaîne est fixée en position 6.

Intermédiairement, nous avons tenté, au moyen de réactions de Grignard entre des cétones β-tétrahydronaphtaléniques et divers halogénures d'alkyl- et d'arylmagnésium, la synthèse d'alcools tertiaires. Nous n'avons pas pu isoler ces composés qui, liquides, se sont déshydratés partiellement au cours de leur distillation.

Par déshydratation sous l'action de la chaleur, avec adjonction généralement d'agents acides (bisulfate de potassium ou acide oxalique anhydre), nous avons obtenu une série d'hydrocarbures à chaîne latérale éthylénique qui, à l'exception d'un seul composé solide, sont des liquides assez visqueux et réfringents.

Ni l'action du brome, ni l'action de l'acide picrique n'ont permis de mettre en évidence des composés d'addition caractéristiques.

Trois hydrocarbures, seulement, ont fourni un nitrosochlorure par l'action du chlorure de nitrosyle, alors que dans les autres cas la réaction a conduit à une huile noirâtre de laquelle aucun produit pur n'a pu être isolé.

L'hydrogénation catalytique a permis, d'une part, de doser les doubles liaisons éthyléniques de ces hydrocarbures et, d'autre part, d'obtenir les termes à chaîne latérale saturée correspondants.

Enfin, la déshydrogénation par le soufre a conduit aux hydrocarbures β-naphtaléniques non pas à chaîne latérale éthylénique mais à chaîne latérale saturée.

BIBLIOGRAPHIE

1 P. SABATIER et J.B. SENDERENS. C.R. Acad. Sci., 132, 672 (1901).

2 E.A. KERN. General Electric Co. U.S., 2, 588.123 (1952), d'après Chem. Abstr., 46, 10205 f (1952).

3 E.W. KAY et A. MORTON. J. Chem. Soc., 105, 1565, 1576, 1579 (1914).

4 B.A. ARBOUZOV et E.V. KOUZNETSOV. Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S., 39, 311-313 (1943) d'après Chem. Abstr., 39, 1146^5 (1945).

5 S. YURA et R. ODA. J. Chem. Soc. Jap. industr. Chem. Sect., 44 Suppl. Binding 428-31 (1941) d'après Chem. Abstr., 44, 7816 f (1950).

6 D.T. MOWRY, M. RENOLL et W.F. HUBER. J. Amer. Chem. Soc., 68, 1105-9 (1946).

7 R. QUELET, J. HOCH, C. BORGEL. Bull. Soc. Chim., 1956 p.26.

8 L.A. MIKESKA, C.F. SMITH et E. LIEBER. J. Org. Chem., 2, 499 (1937). L.A. MIKESKA. J. Org. Chem., 6, 787 (1941).

9 S.I. SERGIEVSKAYA et A.E. GAVRILOVA. Zh. Obshch. Khim., 11, 1027-1038 (1941).

10 L.I. SMITH et P.N. GORDON. J. Amer. Chem. Soc., 73, 3747 (1951).

11 H. BARRERA I COSTA. Ann. Chim., [12] 4, 84-132 (1949). R. GRANGER et H. ORZALESI. Bull. Soc. Chim., 1958 p. 986. C.R. Acad. Sci., 246, 779 (1958).

12 D. SONNTAG. Ann Chim., 11, 1399 (1934).

13 H. SUIDA. E.P., 132.042 d'après C., 1933, I, 3005. I.G. FARBEN. B.F., 721.897 d'après C., 1932, II, 1970.

14 R. JOHNSON. U.S.P., 2.468.759, E.P. 628.362 d'après Chem. Abstr., 43, 5804 (1949) ; E.P., 626.363 d'après Chem. Abstr., 44, 3027 (1950).

15 V. GRIGNARD. Bull. Soc. Chim., [3] 25, 497 (1901).

16 H. BALLA. C.R. Acad. Sci., 198, 947 (1934).

17 S.A. ZONISS. J. Gen. Chem. USSR., 9, 119 (1939). d'après Elzevier's Encyclopedia, Vol. 12. B.p. 126. New-York (1949). E. LUCE. C.R. Acad. Sci., 180, 145 (1925).

18 J.S. ZALKIND et S.A. ZONISS. J.Gen. Chem. USSR., 6, 988 (1936) d'après C., 1937, I, 1934.

19 L. RUZICKA et S.L. KAUFMANN. Helv. Chim. Acta, 24, 939-943 (1941).

20 R. BEHREND et T. KLINCKHARD. Ann., 379, 362 (1910).

21 C.K. BRADSHER et R.W. WERT. J. Amer. Chem. Soc., 62, 2806 (1940).

22 W.F. HUBER, M. RENOLL, A.G. ROSSOW et D.T. MOWRY. J. Amer. Chem. Soc., 68, 1109 (1946).

23 J. COLONGE et P. ROCHAS. Bull. Soc. Chim., 1948 p. 825.

24 E. BERGMANN et F. BERGMANN. J. Amer. Chem. Soc., 59, 1443 (1937).

25 L. TCHOUGAIEV. Ber., 32, 3332 (1899).

26 C.C. PRICE et B.B. HALPERN. J. Amer. Chem. Soc., 73, 818 (1951).

27 L.F. FIESER et C.C. PRICE. J. Amer. Chem. Soc., 58, 1838 (1936).

28 R. PERROT et M. ANSART. Bull. Soc. Chim., 12, 763 (1945) ; 13, 22 (1946).
M. ANSART - Thèse LYON (1951).

29 E.B. HERSBERG et L.M. JOSHEL. J. Amer. Chem. Soc., 62, 1305 (1940).

30 R.K. ABBOT et E.A. KERN. General Electric Co. U.S.P., 2. 427.337 (1948).

31 W. WISLICENUS et W. MOEKER. Ber., 46, 2772 (1913).

32 W. SCHLENK et E. BERGMANN. Lieb. Ann., 463, 268 (1928).

33 R.G. ELOWER et F.S. NICHOLS. J. Amer. Chem. Soc., 71, 3104 (1949).

34 A. BARBOT. Bull. Soc. Chim., [4] 47, 1314 (1930).

35 W. SCHARWIN. Ber., 35, 2511 (1902).

36 A.R.F. HESSE. Ber., 53, 1645 (1920).

37 G. BADDELEY et M. GORDON. J. Chem. Soc., (1952) p. 2190.

38 J.V. BRAUN. Ber., 55, 1700, 1707 (1922).

39 M.S. NEWMANN et H.V. ZAHM. J. Amer. Chem. Soc., 65, 1097 (1943).

40 M. MOUSSERON et N. GUYEN. PHUOC. DU. Bull Soc. Chim., 1948, p. 91.

41 H. ADKINS et E.E. BURGOYNE. J. Amer. Chem. Soc., 71, 3528 (1949).

42 W.E. BACHMANN et C.E. BROCKWAY. J. Org. Chem., 13, 384-9 (1948).

43 R.T. ARNOLD et K. MURAI. J. Amer. Chem. Soc., 72, 4193 (1950).

44 O.P. VIG, S.V. KESSAR, V.P. KUBLA et S.M. MUKHEYI. J. Indian Chem. Soc., 32, 697 (1955) d'après Chem. Abstr., 50 11306 b (1956).

45 M.C. KLOETZEL. J. Amer. Chem. Soc., 62, 3410 (1940).

46 L.I. SMITH et CHIEN PEN LO. J. Amer. Chem. Soc., 70, 2209 (1948).

47 J.B. WIBAUT et B. PAULIS. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 77, 792,802 (1958).

48 C. PREVOST. Traité de Chimie Organique. (V. GRIGNARD). Tome V, p. 664, MASSON, Paris (1937).

49 B. ARBOUZOV, J. SALMINA et O. CHAPCHINSKAIA. C., 1936, I, 2744.

50 E. CHOURAKOVSKI. J. Soc. Physico-Chim. russe, 41, 1687 (1909). d'après C., 1910, I, 1144.

51 K. VON. AUWERS et F. EISENLOHR. J. Prakt. Chem., 11, 82, 91 (1910).

52 J. LEVY. Bull. Soc. Chim., 29, 878 (1921).

53 A. KLAGES. Ber., 35, 2640 (1902).
A. KLAGES et P. ALLENDORF. Ber., 31, 1003 (1898).

54 A. HALLER et E. BAUER. C.R. Acad. Sci., 155, 1581 (1912).

55 C. HELL. Ber., 37, 456 (1904).

56 R. ADAMS et L.F. WECKS. J. Amer. Chem. Soc., 38, 2518 (1916).

57 G.A.R. KON et R.G.W. SPICKETT. J. Chem. Soc., 1949, 2725.

58 M. TIFFENEAU et R. DAUDEL. C.R. Acad. Sci., 147, 679 (1908).

59 S. SABETAY. Bull. Soc. Chim., 47, 615 (1930).

60 H. HIBBERT. J. Amer. Chem. Soc., 37, 1754 (1915).

61 M. TIFFENEAU. Ann. Chim., 10, 155 (1907).

62 A.M. KHALETSKII et A.Y. KAPLAN. J. Gen. Chem. USSR., 25, 1445 (1955).
d'après Chem. Abstr., 50, 4872 i (1956).

63 J. DOEUVRE. Bull. Soc. Chim., 3, 612 (1936).

64 R. PERROT. Communication privée.

65 L. LORENZ. Wied. Ann., 11, 70 (1880).
H.A. LORENTZ. Wied. Ann., 11, 641 (1880).

66 K.V. AUWERS et F. EISENLOHR. Spektrochemie der organischen Verbindungen, Stuttgart, (1912).

67 E. DARMOIS. Traité de chimie organique (V. GRIGNARD), Tome II, p.14 MASSON. Paris (1936).

68 M. TIFFENEAU. Carbures benzéniques à chaîne latérale pseudoallylique. Méthovinylbenzène et ses homologues. Paris (1907).

V. GRIGNARD. C.R. Acad. Sci., 130, 1322 (1900) ; C., 1901, II, 622.
G. VAVON. C.R. Acad. Sci., 155, 287 (1912).

69 A. KLAGES. Ber., 35, 3507 (1902).

70 K.V. AUWERS, W.A. ROTH et F. EISENLOHR. Ann., 373, 282 (1910).
E.E. BLAISE et A. COURTOT. Bull. Soc. Chim., 35, 592 (1906).

71 V.GRIGNARD. Bull. Soc. Chim., 31, 755 (1904).

72 A. KLAGES. Ber., 37, 2315, 654 et 1726 (1904).
F. BODROUX et F. TABOURY. C.R. Acad. Sci., 148, 1677 (1909).

73 A. KLAGES et S. HEILMANN. Ber., 37, 1449 (1904).

74 P. SABATIER et M. MURAT. C.R. Acad. Sci. 156, 1433 (1913),

75 R. LAGRAVE. Ann. Chim., [10] 8, 398 (1927).

76 P. SCHORINGIN. Ber., 41, 2714 (1908).

77 F. BERGMANN. J. Org. Chem., 9, 352, 355 (1944).

78 F. BERGMANN et A. BONDI. Ber., 66, 286 (1933).

79 B.R. BROWN et D.L. HAMMINCK. J. Chem. Soc., 1948, p. 1395.

80 A.M. KALETSKII et A.Y. KAPLAN. J. Gen. Chem. USSR., 26, 459-463 (1956)
d'après Chem. Abstr., 50, 13835 b (1956) et 51, 2676h (1957).

81 P.C. Mac ILHINEY. J. Amer. Chem. Soc., 21, 1087 (1899).
H. MEYER. Analyse et détermination des composés organiques, p. 1170 ALBIN-MICHEL, Paris (1924).

82 H. LEROUX. C.R. Acad. Sci., 139, 674 (1904).

83 ELZEVIER'S ENCYCLOPAEDIA, Volume 12 B, p. 1-238
Editeur F. Radt, New-York-Amsterdam (1948).

19 L. RUZICKA et S.L. KAUFMANN. Helv. Chim. Acta, 24, 939-943 (1941).

20 R. BEHREND et T. KLINCKHARD. Ann., 379, 362 (1910).

21 C.K. BRADSHER et R.W. WERT. J. Amer. Chem. Soc., 62, 2806 (1940).

22 W.F. HUBER, M. RENOLL, A.G. ROSSOW et D.T. MOWRY. J. Amer. Chem. Soc., 68, 1109 (1946).

23 J. COLONGE et P. ROCHAS. Bull. Soc. Chim., 1948 p. 825.

24 E. BERGMANN et F. BERGMANN. J. Amer. Chem. Soc., 59, 1443 (1937).

25 L. TCHOUGAIEV. Ber., 32, 3332 (1899).

26 C.C. PRICE et B.B. HALPERN. J. Amer. Chem. Soc., 73, 818 (1951).

27 L.F. FIESER et C.C. PRICE. J. Amer. Chem. Soc., 58, 1838 (1936).

28 R. PERROT et M. ANSART. Bull. Soc. Chim., 12, 763 (1945) ; 13, 22 (1946).
M. ANSART - Thèse LYON (1951).

29 E.B. HERSBERG et L.M. JOSHEL. J. Amer. Chem. Soc., 62, 1305 (1940).

30 R.K. ABBOT et E.A. KERN. General Electric Co. U.S.P., 2. 427.337 (1948).

31 W. WISLICENUS et W. MOEKER. Ber., 46, 2772 (1913).

32 W. SCHLENK et E. BERGMANN. Lieb. Ann., 463, 268 (1928).

33 R.G. ELOWER et F.S. NICHOLS. J. Amer. Chem. Soc., 71, 3104 (1949).

34 A. BARBOT. Bull. Soc. Chim., [4] 47, 1314 (1930).

35 W. SCHARWIN. Ber., 35, 2511 (1902).

36 A.R.F. HESSE. Ber., 53, 1645 (1920).

37 G. BADDELEY et M. GORDON. J. Chem. Soc., (1952) p. 2190.

38 J.V. BRAUN. Ber., 55, 1700, 1707 (1922).

39 M.S. NEWMANN et H.V. ZAHM. J. Amer. Chem. Soc., 65, 1097 (1943).

40 M. MOUSSERON et N. GUYEN. PHUOC. DU. Bull Soc. Chim., 1948, p. 91.

41 H. ADKINS et E.E. BURGOYNE. J. Amer. Chem. Soc., 71, 3528 (1949).

42 W.E. BACHMANN et C.E. BROCKWAY. J. Org. Chem., 13, 384-9 (1948).

43 R.T. ARNOLD et K. MURAI. J. Amer. Chem. Soc., 72, 4193 (1950).

44 O.P. VIG, S.V. KESSAR, V.P. KUBLA et S.M. MUKHEYI. J. Indian Chem. Soc., 32, 697 (1955) d'après Chem. Abstr., 50 11306 b (1956).

45 M.C. KLOETZEL. J. Amer. Chem. Soc., 62, 3410 (1940).

46 L.I. SMITH et CHIEN PEN LO. J. Amer. Chem. Soc., 70, 2209 (1948).

47 J.B. WIBAUT et B. PAULIS. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 77, 792,802 (1958).

48 C. PREVOST. Traité de Chimie Organique. (V. GRIGNARD). Tome V, p. 664, MASSON, Paris (1937).

49 B. ARBOUZOV, J. SALMINA et O. CHAPCHINSKAIA. C., 1936, I, 2744.

50 E. CHOURAKOVSKI. J. Soc. Physico-Chim. russe, 41, 1687 (1909). d'après C., 1910, I, 1144.

51 K. VON. AUWERS et F. EISENLOHR. J. Prakt. Chem., II, 82, 91 (1910).

52 J. LEVY. Bull. Soc. Chim., 29, 878 (1921).

53 A. KLAGES. Ber., 35, 2640 (1902).
A. KLAGES et P. ALLENDORF. Ber., 31, 1003 (1898).

54 A. HALLER et E. BAUER. C.R. Acad. Sci., 155, 1581 (1912).

55 C. HELL. Ber., 37, 456 (1904).

56 R. ADAMS et L.F. WECKS. J. Amer. Chem. Soc., 38, 2518 (1916).

57 G.A.R. KON et R.G.W. SPICKETT. J. Chem. Soc., 1949, 2725.

58 M. TIFFENEAU et R. DAUDEL. C.R. Acad. Sci., 147, 679 (1908).

59 S. SABETAY. Bull. Soc. Chim., 47, 615 (1930).

60 H. HIBBERT. J. Amer. Chem. Soc., 37, 1754 (1915).

61 M. TIFFENEAU. Ann. Chim., 10, 155 (1907).

62 A.M. KHALETSKII et A.Y. KAPLAN. J. Gen. Chem. USSR., 25, 1445 (1955).
d'après Chem. Abstr., 50, 4872 i (1956).

63 J. DOEUVRE. Bull. Soc. Chim., 3, 612 (1936).

64 R. PERROT. Communication privée.

65 L. LORENZ. Wied. Ann., 11, 70 (1880).
H.A. LORENTZ. Wied. Ann., 11, 641 (1880).

66 K.V. AUWERS et F. EISENLOHR. Spektrochemie der organischen Verbindungen, Stuttgart, (1912).

67 E. DARMOIS. Traité de chimie organique (V. GRIGNARD), Tome II, p.14 MASSON. Paris (1936).

68 M. TIFFENEAU. Carbures benzéniques à chaîne latérale pseudoallylique. Méthovinylbenzène et ses homologues. Paris (1907).

V. GRIGNARD. C.R. Acad. Sci., 130, 1322 (1900) ; C., 1901, II, 622.
G. VAVON. C.R. Acad. Sci., 155, 287 (1912).

69 A. KLAGES. Ber., 35, 3507 (1902).

70 K.V. AUWERS, W.A. ROTH et F. EISENLOHR. Ann., 373, 282 (1910).
E.E. BLAISE et A. COURTOT. Bull. Soc. Chim., 35, 592 (1906).

71 V.GRIGNARD. Bull. Soc. Chim., 31, 755 (1904).

72 A. KLAGES. Ber., 37, 2315, 654 et 1726 (1904).
F. BODROUX et F. TABOURY. C.R. Acad. Sci., 148, 1677 (1909).

73 A. KLAGES et S. HEILMANN. Ber., 37, 1449 (1904).

74 P. SABATIER et M. MURAT. C.R. Acad. Sci. 156, 1433 (1913),

75 R. LAGRAVE. Ann. Chim., [10] 8, 398 (1927).

76 P. SCHORINGIN. Ber., 41, 2714 (1908).

77 F. BERGMANN. J. Org. Chem., 9, 352, 355 (1944).

78 F. BERGMANN et A. BONDI. Ber., 66, 286 (1933).

79 B.R. BROWN et D.L. HAMMINCK. J. Chem. Soc., 1948, p. 1395.

80 A.M. KALETSKII et A.Y. KAPLAN. J. Gen. Chem. USSR., 26, 459-463 (1956)
d'après Chem. Abstr., 50, 13835 b (1956) et 51, 2676h (1957).

81 P.C. Mac ILHINEY. J. Amer. Chem. Soc., 21, 1087 (1899).
H. MEYER. Analyse et détermination des composés organiques, p. 1170 ALBIN-MICHEL, Paris (1924).

82 H. LEROUX. C.R. Acad. Sci., 139, 674 (1904).

83 ELZEVIER'S ENCYCLOPAEDIA, Volume 12 B, p. 1-238
Editeur F. Radt, New-York-Amsterdam (1948).

84 E. BOEDTKER et O. RAMBECH. Bull. Soc. Chim., [4] 35, 631 (1924).

85 A.D. PETROV et D.N. ANDREEV. J. Gen. Chem. USSR., 12, 95 (1942).
d'après Chem. Abstr., 37, 20064 (1943).

86 S.L. GUSINSKAYA et G.A. GOL'DBERG. J. Gen. Chem. USSR., 18, 104 (1948)
d'après Chem. Abstr. 42, 4994 d (1948).

87 R.T. HART et S.A. ROBINSON. J. Amer. Chem. Soc., 70, 3731 (1948).

88 R.T. HART, W.J. GEORGITIS et R.M. WELLS. J. Amer. Chem. Soc., 72, 1249 (1950).

89 N.I. SHUIKIN, B.L. LEBEDEV et N.A. POZDNYAK. Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 131,
355 (1959) d'après Chem. Abstr., 54, 17337 e (1960).

90 J.V. BRAUN et G. KIRSCHBAUM. Ber., 54, 597-609 (1921).

91 G. LEVY. C.R. Acad. Sci., 192, 1397 (1931).
G. LEVY. Ann. Chim., [11] 9, 5 (1938).

92 R. PAUL. Bull. Soc. Chim. 7, 296 (1940).

93 L. PALFRAY. Traité de Chimie Organique (V. GRIGNARD) Tome XVII, fascicule I,
p. 37, 670, 672, 719 - MASSON, Paris (1949).

94 A. BAEYER. Ber., 28, 648 (1895) ; 28, 1586 (1895).

95 O. WALLACH. Lieb. Ann, 245, 253 (1888); Ber., 28, 1308 (1895).

96 W.A. TILDEN et J.J. SUDBOROUGH. J. Chem. Soc., 63, 479 (1893).
W.A. TILDEN et M.O. FORSTER. J. Chem. Soc., 65, 325 (1894).

97 R. PERROT. Thèse, PARIS (1939) p. 34 à 42 ; C.R. Acad. Sci., 202, 494 (1936) ;
203, 329 (1936).

98 J. BOEDLER. D.R.P. 405.376 d'après C., 1925, I, 148.

99 R.T. ARNOLD et C.J. COLLINS. J. Amer. Chem. Soc., 61, 1407 (1939).

100 J.V. BRAUN, E. HAHN et J. SEEMANN. Ber., 55, 1687-1700 (1922).

101 R.P. LINSTEAD, A.F. MILLIDGE, S.L.S. THOMAS et A.L. WALPOLE.
J. Chem. Soc., (1937) p. 1146.

102 L. RUZICKA et C. SEIDEL. Helv. Chim. Acta, 5 , 369-375 (1922).
L. RUZICKA et E. ERCHENBERGER. Helv. Chim. Acta, 13, 1117-1124 (1930).

103 A.N. TATARENKO et T.P. TSUKERVANIK. Zh. Obshch. Khim., 18 - 106 - 109 (1948)
d'après Chem. Abstr., 43, 1369 g (1949).

104 M.S. NEWMANN et J.R. MAUGHAM. J. Amer. Chem. Soc., 71, 3342 (1949).
M.S. NEWMANN et T.S. BYE. J. Amer. Chem. Soc., 74, 905 (1952).

105 E.C. HORNING. J. Amer. Chem. Soc., 67, 1421 (1945).

106 A.S. BROWN et B.V. IOFFE. Chem. Abstr., 43, 5376e (1949).

107 L.F. FIESER, E. BULMER, F.J. BOUDHUS. J. Amer. Chem. Soc., 70, 3212 (1948).

108 R.D. HARWOTH, B.M. LETSKY et C.R. MAVIN. J. Chem. Soc., 1932 , p. 1784.

109 C. LIEBERMANN. Ber., 7, 248 (1874).

ABREVIATIONS UTILISEES

Ann.	Annalen der Chemie.
Ann. Chim.	Annales de Chimie.
Ber.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
B.F.	Brevet Français.
Bull. Soc. Chim.	Bulletin de la Société Chimique de France.
C.	Chemisches Zentralblatt.
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts.
C.R. Acad. Sci.	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences.
Compt. rend. acad. sci. URSS.) Dokl. Akad. Nauk. SSSR.)	Comptes rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS.
D.R.P.	Brevet Allemand.
E.P.	Brevet Anglais.
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta.
J. Amer. Chem. Soc.	The Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc.	The Journal of the Chemical Society. London.
J. Chem. Soc. Jap. Industr. Chem. Sect.	Journal of the Chemical Society of Japan. Industrial Chemistry Section.
J. Gen. Chem. USSR.	Journal of the general Chemistry of USSR.
J. Indian Chem. Soc.	Journal of the Indian Chemical Society.
J. Org. Chem.	Journal of organic Chemistry.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Physico-chim. russe	Journal de la Société Physico-chimique russe.
Lieb. Ann.	Justus Liebig's Annalen der chemie.
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas	Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.
U.S.P.	Brevet Etats-Unis.
Wied. Ann.	Wiedmans Annalen der Physik.
Zh. Obshch. Khim.	Journal de Chimie Générale Russe. (Zhurnal obshchej Khimii).

TABLE DES MATIERES

			Pages
INTRODUCTION			1
PARTIE THEORIQUE			
GENERALITES			5
CHAPITRE PREMIER	-	Préparation d'hydrocarbures à chaîne latérale éthylénique dans la série de la tétraline	9
CHAPITRE DEUXIEME	-	Propriétés des hydrocarbures éthyléniques obtenus	25
PARTIE EXPERIMENTALE			
CHAPITRE PREMIER	-	Préparations des cétones β - tétrahydronaphtaléniques	43
CHAPITRE DEUXIEME	-	Préparations et propriétés des hydrocarbures à chaîne éthylénique aliphatique	46
CHAPITRE TROISIEME	-	Préparations et propriétés des hydrocarbures à chaîne éthylénique comportant un groupement phényle	60
RESUME			73
BIBLIOGRAPHIE			74

DEUXIEME THESE

Propositions données par la FACULTE

LES HYDRURES DES LANTHANIDES

Vu et approuvé
Besançon, le 20 Septembre 1963
Le Doyen
de la Faculté des Sciences de Besançon :

R. JACQUEMAIN

Vu et permis d'imprimer
Besançon, le 20 Septembre 1963
Le Recteur
Président du Conseil de l'Université :

F. PONTEIL